УДК 620.22-022.532

Т.А. Мацевич, М.Н. Попова, Е.С. Афанасьев*, А.А. Аскадский
ФГБОУ ВПО «МГСУ», *ИНЭОС РАН

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НАНОЧАСТИЦ НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДЫ ЧЕРЕЗ НАНОКОМПОЗИТЫ*

Проанализировано влияние наночастиц на проницаемость воды через нанокompозиты, полученные на основе полимеров и плоских наночастиц. Предложенные соотношения учитывают химическое строение полимера и наночастиц, а также строение их поверхности в случае химической модификации; учитывается также и форма плоских частиц (таблетки, бруски, сферы). Наибольшее влияние на проницаемость оказывает концентрация наночастиц, их форма и размеры, а также угол ориентации.

Ключевые слова: проницаемость воды, нанокompозиты, распределение по размерам, угол ориентации.

Проблема регулирования проницаемости нанокompозитов в течение ряда последних десятилетий привлекает пристальное внимание специалистов. Работы [1—10] посвящены различным моделям для описания проницаемости композитов, содержащих непроницаемые слоистые наполнители в полимерной матрице. Наиболее близкими по тематике данной статьи являются исследования [11—13], в которых разрабатывается и проверяется теория прогнозирования свойств барьерных мембран. Прогнозируются изменения проницаемости с концентрацией и соотношением сторон плоских частиц, которыми наполняются композиционные материалы. В [12] показано, что полимерные пленки с параллельно уложенными плоскими непроницаемыми частицами наполнителя могут иметь проницаемость на два-три порядка меньше, чем пленки тех же размеров, не содержащих наполнителя. В [13] предложена геометрическая модель для прогнозирования эффективной диффузии через нанокompозиты в зависимости от ориентации и объемной доли полимерной наноглины, а также от ее взаимодействия с полимерной матрицей.

Серия работ [14—16] посвящена способам изготовления слоистых нанокompозитов и их барьерным свойствам. Изучена морфология и барьерные свойства нанокompозитов на основе полиэтилена и монтмориллонита [14]. Увеличение содержания монтмориллонита приводит к значительному усилению барьерных свойств. В [15] получен нанокompозит на основе поли(ε-капролактона) и слоистого силиката. Толстые пленки нанокompозита показали значительное снижение проницаемости паров воды. В [16] предложен способ получения нанокompозитов на основе эпоксидной смолы, содержащей наночастицы монтмориллонита.

В данной работе рассмотрено влияние ориентации анизометрических наночастиц на проницаемость воды через нанокompозиты.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 7.2200.2014/К).

Однородное распределение. Рассмотрим однородное распределение наночастиц в объеме композита, равного 1 см^3 . Число наночастиц N равно

$$N = V/v, \quad (1)$$

где V — общий объем наночастиц; v — объем одной наночастицы.

Если наночастицы имеют прямоугольную форму, то объем одной наночастицы равен

$$v = abc, \quad (2)$$

где a — длина; b — ширина; c — высота.

Для нанокompозита объемом 1 см^3 объемная доля Φ наночастиц равна $\Phi = V$. Тогда число наночастиц

$$N = \frac{V \left(\frac{1}{abc} \right)}{\left(\frac{1}{abc} \right)} = \frac{V 10^{21}}{abc}. \quad (3)$$

Число наночастиц, располагающихся на одной прямой линии (если рассматривать кубический объем), равно

$$n = \sqrt[3]{N} = \frac{10^7 \sqrt[3]{V}}{\sqrt[3]{abc}}. \quad (4)$$

Расстояние l_0 между центрами наночастиц составляет

$$l_0 = \frac{1 \text{ см}}{n} = \frac{\sqrt[3]{abc}}{\sqrt[3]{N}} = \sqrt[3]{\frac{abc}{\Phi}}. \quad (5)$$

Из формулы (5) видно, что расстояние между наночастицами увеличивается, когда значения a , b и c возрастают.

Теперь проанализируем влияние ориентации наночастиц на свободное расстояние Δl , доступное для пенетрации молекул воды. На рис. 1 показана укладка наночастиц при различном угле ориентации α .

Рис. 1. Однородное распределение плоских наночастиц (вид сбоку); α — угол вращения

Можно видеть, что минимальное свободное пространство, доступное для пенетрации молекул жидкости низкомолекулярного веса, обеспечивается, когда $\alpha = 0$, и максимально, когда $\alpha = 90^\circ$. Если $\alpha = 0$, $\Delta l = l_0 - a$. Если $\alpha = 90^\circ$, $\Delta l = l_0 - c$. Это справедливо, если расстояние между наночастицами в вертикальном плане больше чем $l_0 - c$. Таким образом, свободное пространство Δl , доступное для пенетрации молекул жидкости, рассчитывается по следующей формуле:

$$\Delta l = l_0 - a \cos \alpha - c \sin \alpha. \quad (6)$$

Зависимости Δl от α показаны на рис. 2.

Рис. 2. Зависимости свободного расстояния между наночастицами от угла ориентации α при различных объемных долях наночастиц Φ

Наклон этих зависимостей резко увеличивается, когда угол ориентации становится больше чем 20° .

Случайное распределение. Рассмотрим ситуацию, когда наночастицы распределены в объеме нанокompозита случайным образом. В этом случае интегральная функция распределения по Δl описывается соотношением

$$F(\Delta l) = 1 - e^{-\Delta l / \Delta l_{av}}, \quad (7)$$

где Δl — линейное пространство, доступное для пенетрации молекул пенетранта; Δl_{av} — средний размер линейного пространства.

Зависимости $F(\Delta l)$ от Δl при различных величинах Δl_{av} показаны на рис. 3.

Рис. 3. Зависимости $F(\Delta l)$ от Δl при различных величинах Δl_{av} . Числа на кривых указывают на величины Δl_{av} , нм

Доля Δl зависит от среднего расстояния между соседними наночастицами. Для того чтобы рассчитать долю расстояний $\alpha_{\text{дост}}$ доступных для пенетрации молекул воды, нужно учесть, что диаметр этой молекулы равен $D = 3,2 \text{ \AA}$ (рассчитано с помощью ЭВМ-программы «Каскад», ИНЭОС РАН). Проницаемость

имеет место, если $\Delta l \geq 2D$. Поэтому $\alpha_{\text{дост}}$ рассчитывается с помощью следующей формулы:

$$\alpha_{\text{дост}} = 1 - F(\Delta l) = e^{-0,64/\Delta l_{\text{ав}}}. \quad (8)$$

Зависимость $\alpha_{\text{дост}}$ от $\Delta l_{\text{ав}}$ показана на рис. 4.

Рис. 4. Зависимость $\alpha_{\text{дост}}$ от $\Delta l_{\text{ав}}$

Очевидно, что доля расстояний, доступных для пенетрации воды, увеличивается с ростом $\Delta l_{\text{ав}}$.

Расчеты области мембраны, доступной для пенетрации воды. Область одной наночастицы $S_{n,p} = n^2 ab$, где n — число наночастиц, находящихся на одной прямой линии; a — длина наночастицы; b — ее ширина. Используя формулу (4), получаем (принимая во внимание, что $V = \Phi$)

$$S_{n,p} = \frac{10^{14} ab}{\sqrt[3/2]{\frac{abc}{\Phi}}} = \frac{\sqrt[3]{ab}}{\sqrt[3/2]{\frac{c}{\Phi}}} \text{ см}^2. \quad (9)$$

Часть области, занятая всеми наночастицами в плане мембраны, равна $S_{n,p}$, поскольку общая площадь мембраны равна 1 см^2 . Область, не доступная для пенетрации молекул воды, равна

$$S = \sqrt[3/2]{\frac{\Phi}{abc}} \Delta l_{\text{ав}} b (1 - \alpha) = \sqrt[3/2]{\frac{\Phi}{abc}} \Delta l_{\text{ав}} b (1 - e^{-0,64/\Delta l_{\text{ав}}}). \quad (10)$$

где $\Delta l_{\text{ав}} = \sqrt[3]{\frac{abc}{\Phi}} - a$.

Таким образом, общая доля области, не доступной для пенетрации молекул воды, описывается как

$$\alpha_{\text{недост}} = \frac{\sqrt[3]{ab}}{\sqrt[3/2]{\frac{c}{\Phi}}} + \sqrt[3/2]{\frac{\Phi}{abc}} \left[\Delta l_{\text{ав}} b (1 - e^{-0,64/\Delta l_{\text{ав}}}) \right]. \quad (11)$$

Например, если $a = 40 \text{ нм}$, $b = 10 \text{ нм}$, и $c = 4 \text{ нм}$. Зависимость $\alpha_{\text{недост}}$ от объемной доли наночастиц показана на рис. 5.

Рис. 5. Зависимость $\alpha_{\text{недост}}$ от объемной доли наночастиц Φ

Выводы. Проницаемость нанокомпозитов зависит от концентрации наночастиц, их формы и размера, а также от угла ориентации. Приведенная расчетная схема, учитывает все эти факторы.

Библиографический список

1. McGrath J.E., Park H.B., Freeman B.D. Chlorine resistant desalination membranes based on directly sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers. US Patent Application 11/655319 (2007).
2. Park H.B., Freeman B.D., Zhang Z.-B., Sankir M., McGrath J.E. Highly chlorine-tolerant polymers for desalination // *Angewandte Chemie*. 2008. Vol. 47 (32). Pp. 6019—6024.
3. Xie W., Park H.B., Cook J., Lee C.H., Byun G., Freeman B.D., McGrath J.E. Advances in membrane materials: desalination membranes based on directly copolymerized disulfonated poly (arylene ether sulfone) random copolymers // *Water Science and Technology*. 2010. Vol. 61 (3). Pp. 619—624.
4. Knoell T. Municipal wastewater. Chlorine's impact on the performance and properties of polyamide membranes // *Ultrapure Water*. 2006. No. 23. Pp. 24—31.
5. Geise G.M., Lee H.-S., Miller D.J., Freeman B.D., McGrath J.E., Paul D.R. Water purification by membranes: the role of polymer science // *Polymer Science, Ser. B*. 2010. Vol. 48. No. 15. Pp. 1685—1728.
6. Geise G.M., Park H.B., Sagle A.C., Freeman B.D., McGrath J.E. Water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymers for desalination // *Journal of Membrane Science*. 2011. Vol. 369. No. 1—2. Pp. 130—138.
7. Greener J., Ng K.C., Vaeth K.M., Smith T.M. Moisture permeability through multilayered barrier films as applied to flexible OLED display // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 106 (5). Pp. 3534—3542.
8. Genov Iv., Ganev R., Gospodinova N., Glavchev Iv. Water-vapour permeability of polymer films // *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2010. Vol. 45. No. 2. Pp. 213—214.
9. Islam M.A., Buschatz H. Assessment of thickness-dependent gas permeability of polymer membranes // *Indian Journal of Chemical Technology*. January 2005. Vol. 12. Pp. 88—92.
10. Islam M.A., Buschatz H., Paul D. Non-equilibrium surface reactions-a factor in determining steady state diffusion flux // *J. Membr. Sci.* 2002. Vol. 204. No. 1-2. Pp. 379—384.

11. *Islam M.A., Buschatz H.* Gas permeation through a glassy polymer membrane: chemical potential gradient or dual mobility mode // *Chem. Eng. Sci.* 2002. Vol. 57. No. 11. Pp. 2089—2099.
12. *Gennadios A., Weller C.L., Gooding C.H.* On the measurement of water vapor transmission rate of hydrophilic edible films // *J. Food Eng.* 1994. Vol. 21. No. 4. Pp. 395—409.
13. *Morillon V., Debeaufort F., Blond G., Capelle M., Voilley A.* Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2002. Vol. 42 (1). Pp. 67—89.
14. *Chen Y., Li Y.* A new model for predicting moisture uptake by packaged solid pharmaceuticals // *Int. J. Pharm.* 2003. Vol. 255 (1-2). Pp. 217—225.
15. *Mizrahi S., Karel M.* Accelerated stability test of moisture sensitive products in permeable packages at high rates of moisture gain and elevated temperatures // *J. Food Sci.* 1977. Vol. 42. No. 6. Pp. 1575—1578.
16. *Del Nobile M.A., Buonocore G.G., Limbo S., Fava P.* Shelf life prediction of cereal-based dry foods packed in moisture-sensitive films // *Food Eng. Phys. Prop.* 2003. Vol. 68. No. 4. Pp. 1292—1300.

Поступила в редакцию в июне 2015 г.

Об авторах: **Мацевич Татьяна Анатольевна** — кандидат физико-математических наук, доцент, профессор кафедры высшей математики, **Московский государственный строительный университет (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, tmats@rambler.ru;

Попова Марина Николаевна — доктор химических наук, доцент, профессор кафедры технологии композиционных материалов и прикладной химии, **Московский государственный строительный университет (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, popovavologda@yandex.ru;

Афанасьев Егор Сергеевич — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, **Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)**, 119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28, nambrot@yandex.ru;

Аскадский Андрей Александрович — доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии композиционных материалов и прикладной химии, **Московский государственный строительный университет (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, andrey@ineos.ac.ru.

Для цитирования: *Мацевич Т.А., Попова М.Н., Афанасьев Е.С., Аскадский А.А.* Влияние ориентации наночастиц на проницаемость воды через наноккомпозиты // *Вестник МГСУ.* 2015. № 7. С. 79—86.

T.A. Matseevich, M.N. Popova, E.S. Afanas'ev, A.A. Askadskiy

THE INFLUENCE OF NANOPARTICLES ORIENTATION ON WATER PERMEABILITY THROUGH NANOCOMPOSITES*

The problem of nanocomposites' permeability regulation has been attracting the interest of scientists throughout the current decades. The works were dedicated to different models of permeability of the composites containing impermeable layered fillers in polymer matrix. It was shown that polymer films with parallel laid flat impermeable particles of the filler may have the permeability twice or thrice less than the films of the same size, but without a filler.

* The work is carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (task no. 7.2200.2014/K).

The authors analyzed the influence of nanoparticles on water permeability through nanocomposites obtained on the basis of polymers and flat nanoparticles. The offered correlations take into account the chemical composition of the polymer and nanoparticles, as well as the surface structure in case of chemical modification. The shape of flat particles (tablet, brick, sphere) is also taken into account. The permeability is mostly influenced by nanoparticles concentration, their shape and size orientation angle.

Key words: water permeability, nanocomposites, size distribution, orientation angle.

References

1. McGrath J.E., Park H.B., Freeman B.D. Chlorine Resistant Desalination Membranes Based on Directly Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Copolymers. US Patent Application 11/655319 (2007).
2. Park H.B., Freeman B.D., Zhang Z.-B., Sankir M., McGrath J.E. Highly Chlorine-Tolerant Polymers for Desalination. *Angewandte Chemie*. 2008, vol. 47 (32), pp. 6019—6024. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200800454>.
3. Xie W., Park H.B., Cook J., Lee C.H., Byun G., Freeman B.D., McGrath J.E. Advances in Membrane Materials: Desalination Membranes Based on Directly Copolymerized Disulfonated Poly (Arylene Ether Sulfone) Random Copolymers. *Water Science and Technology*. 2010, vol. 61 (3), pp. 619—624. DOI: <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2010.883>.
4. Knoell T. Municipal Wastewater. Chlorine's Impact on the Performance and Properties of Polyamide Membranes. *Ultrapure Water*. 2006, no. 23, pp. 24—31.
5. Geise G.M., Lee H.-S., Miller D.J., Freeman B.D., McGrath J.E., Paul D.R. Water Purification by Membranes: The Role of Polymer Science. *Polymer Science, Ser. B*. 2010, vol. 48, no. 15, pp. 1685—1718. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/polb.22037>.
6. Geise G.M., Park H.B., Sagle A.C., Freeman B.D., McGrath J.E. Water Permeability and Water/Salt Selectivity Tradeoff in Polymers for Desalination. *Journal of Membrane Science*. 2011, vol. 369, no. 1—2, pp. 130—138. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.054>.
7. Greener J., Ng K.C., Vaeth K.M., Smith T.M. Moisture Permeability Through Multilayered Barrier Films as Applied to Flexible OLED Display. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, vol. 106 (5), pp. 3534—3542. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.26863>.
8. Genov Iv., Ganey R., Gospodinova N., Glavchev Iv. Water-Vapour Permeability of Polymer Films. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2010, vol. 45, no. 2, pp. 213—214.
9. Islam M.A., Buschatz H. Assessment of Thickness-Dependent Gas Permeability of Polymer Membranes. *Indian Journal of Chemical Technology*. January 2005, vol. 12, pp. 88—92.
10. Islam M.A., Buschatz H., Paul D. Non-Equilibrium Surface Reactions-A Factor in Determining Steady State Diffusion Flux. *J. Membr. Sci.* 2002, vol. 204, no. 1-2, pp. 379—384. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00064-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00064-9).
11. Islam M.A., Buschatz H. Gas Permeation through a Glassy Polymer Membrane: Chemical Potential Gradient or Dual Mobility Mode. *Chem. Eng. Sci.* 2002, vol. 57, no. 11, pp. 2089—2099. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00068-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00068-4).
12. Gennadios A., Weller C.L., Gooding C.H. On the Measurement of Water Vapor Transmission Rate of Hydrophilic Edible Films. *J. Food Eng.* 1994, vol. 21, no. 4, pp. 395—409. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)90062-0](http://dx.doi.org/10.1016/0260-8774(94)90062-0).
13. Morillon V., Debeaufort F., Blond G., Capelle M., Voilley A. Factors Affecting the Moisture Permeability of Lipid-Based Edible Films: A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2002, vol. 42 (1), pp. 67—89. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10408690290825466>.
14. Chen Y., Li Y. A New Model for Predicting Moisture Uptake by Packaged Solid Pharmaceuticals. *Int. J. Pharm.* 2003, vol. 255 (1-2), pp. 217—225. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-5173\(03\)00089-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-5173(03)00089-9).
15. Mizrahi S., Karel M. Accelerated Stability Test of Moisture Sensitive Products in Permeable Packages at High Rates of Moisture Gain and Elevated Temperatures. *J. Food Sci.* 1977, vol. 42, no. 6, pp. 1575—1578. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1977.tb08429.x>.

16. Del Nobile M.A., Buonocore G.G., Limbo S., Fava P. Shelf Life Prediction of Cereal-Based Dry Foods Packed in Moisture-Sensitive Films. Food Eng. Phys. Prop. 2003, vol. 68, no. 4, pp. 1292—1300. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb09642.x>

About the authors: **Matseevich Tat'yana Anatol'evna** — Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Higher Mathematics, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; tmats@rambler.ru;

Popova Marina Nikolaevna — Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Composite Materials Technology and Applied Chemistry, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; popovavologda@yandex.ru;

Afanas'ev Egor Sergeevich — Candidate of Chemical Sciences, senior research worker, **A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS)**, 28 Vavilova str., V-334, GSP-1, Moscow, 119991, Russian Federation; nambrot@yandex.ru;

Askadskiy Andrey Aleksandrovich — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Composite Materials Technology and Applied Chemistry, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; frndrey@ineos.ac.ru.

For citation: Matseevich T.A., Popova M.N., Afanas'ev E.S., Askadskiy A.A. Vliyanie orientatsii nanochastits na pronitsaemost' vody cherez nanokompozity [The Influence of Nanoparticles Orientation on Water Permeability through Nanocomposites]. Vestnik MGSU [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2015, no. 7, pp. 79—86. (In Russian)