

ФИЗИКА

Научная статья
УДК 541.64: 532

**Физический смысл извилистости траектории молекул газа-пенетранта
и ее влияние на газопроницаемость нанокompозитов**

**Гусейн Мусаевич Магомедов¹, Юрий Владимирович Кудров², Игорь Викторович Долбин³,
Илья Игоревич Долбин⁴**

¹Дагестанский государственный педагогический университет им. Р. Гамзатова, Республика Дагестан, Махачкала, Россия

^{2,4}Российский государственный университет туризма и сервиса, Московская область, дп. Черкизово, Россия

³Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, Россия

¹mgusein@mail.ru

²yurakudrov@yandex.ru

³i_dolbin@mail.ru

⁴ilua.06@list.ru

Аннотация. Показано существенное влияние структурного фактора на процессы газопереноса для полимерных нанокompозитов. Основным фактором снижения газопроницаемости нанокompозита относительно матричного полимера являются эффекты, возникающие на межфазной границе полимерная матрица – нанонаполнитель.

Ключевые слова: нанокompозит, поликарбонат, графит, газопроницаемость, межфазные взаимодействия

Для цитирования: Магомедов Г.М., Кудров Ю.В., Долбин И.В., Долбин И.И. Физический смысл извилистости траектории молекул газа-пенетранта и ее влияние на газопроницаемость нанокompозитов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2026. Т. 16, № 2. С. 32–36.

PHYSICS

Original article

**The physical meaning of the tortuosity of the trajectory of penetrant gas
molecules and its influence on the gas permeability of nanocomposites**

Gusein M. Magomedov¹, Yurii V. Kudrov², Igor V. Dolbin³, Ilya I. Dolbin⁴

¹Dagestan State Pedagogical University, Republic of Dagestan, Makhachkala, Russia

^{2,4}Russian State University of Tourism and Service, Moscow Region, dp. Cherkizovo, Russia

³Kabardino-Balkarian State University, Kabardino-Balkarian Republik, Nal'chik, Russia

¹mgusein@mail.ru

²yurakudrov@yandex.ru

³i_dolbin@mail.ru

⁴ilua.06@list.ru

Abstract. A significant influence of structural factors on gas transfer processes for polymer nanocomposites is demonstrated. The main factor reducing the gas permeability of the nanocomposite relative to the matrix polymer is the effects at the polymer matrix – nanofiller interface.

Key words: nanocomposite, polycarbonate, graphite, gas permeability, interfacial interactions

For citation: Magomedov G.M., Kudrov Yu.V., Dolbin I.V., Dolbin I.I. The physical meaning of the tortuosity of the trajectory of penetrant gas molecules and its influence on the gas permeability of nanocomposites. *Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University*. 2026;16(2):32–36. (In Russ.).

Введение

Процессы газопереноса в полимерных материалах играют существенную роль при их промышленном применении. Так, указанное свойство становится критическим при использовании этих материалов в качестве тары для пищевой промышленности, получении защитных пленочных покрытий для металлических изделий и т. п. Поскольку полимеры обладают довольно высокой газопроницаемостью, для ее снижения применяют ряд технологических методов. К числу наиболее распространенных относятся наполнение полимеров твердофазными частицами, т. е. применение полимерных композитов. Наиболее эффективными в этом отношении являются сильно анизотропные частицы с размерами в нанометровом интервале [1, 2]. Этот эффект исследовался достаточно широко и для его описания разработано несколько теоретических моделей [1–3]. В рамках одной из таких моделей получено следующее соотношение [1]:

$$\frac{P_n}{P_m} = \frac{1 - \varphi_n}{\tau}, \quad (1)$$

где P_n и P_m – коэффициенты газопроницаемости нанокompозита и матричного полимера, соответственно (величину P_n/P_m можно трактовать как относительный коэффициент газопроницаемости нанокompозита), φ_n – относительное объемное содержание нанонаполнителя, τ – фактор извилистости траектории молекулы газа-пенетранта.

Величина τ представляет собой отношение расстояний, проходимых молекулой газа в полимере d_n и в нанокompозите d_n [1]:

$$\tau = \frac{d_n}{d_n}. \quad (2)$$

Важную роль в процессе газопереноса для композитных материалов играют межфазные эффекты, которые можно количественно охарактеризовать структурным сродством нанонаполнителя и полимерной матрицы, определяемым степенью аффинности компонент нанокompозита [4]. Целью настоящей работы является структурная трактовка величины фактора извилистости и ее влияние на относительный коэффициент газопроницаемости нанокompозитов на основе полимер/2D-нанонаполнителя.

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован поликарбонат на основе бисфенола А (ПК) марки Calibre 201-22 производства фирмы Dow Chemicals (США), имеющий показатель текучести расплава (ПТР) 22 г/10 мин при температуре 573 К и плотность 1200 кг/м³. Среднечисловая и средневесовая молекулярные массы этого сорта ПК, определенные методом массовой газовой хроматографии с калибровкой по полистиролу, составили 27,1 и 50,4 кг/моль соответственно [2].

Графит (Гр) в виде хлопьев с улучшенной поверхностью марки 3775 получен от фирмы Asbury Carbon (США) и имел удельную поверхность 29 м²/г [2]. В качестве нанонаполнителя также использован термически восстановленный графен (ТВГ), полученный согласно процедуре [2], который имел удельную поверхность ~ 800 м²/г [2].

Нанокompозиты ПК/Гр и ПК/ТВГ приготовлены смешиванием компонент в расплаве на двухшнековом микроэкструдере DACA при температуре 503–523 К. Содержание графита составило 1–12 масс. % и ТВГ – 0,25–3,0 масс. %. Образцы для испытаний получены методом экструзии на этом же микроэкструдере при температуре 538 К [2].

Коэффициенты газопроницаемости исследуемых образцов по азоту определены на образцах в форме диска диаметром 42 мм в камере с перепадом давления 1 атм. [2].

Результаты и обсуждение

Структурное сродство нанонаполнителя и полимерной матрицы количественно можно охарактеризовать разностью фрактальных размерностей поверхности нанонаполнителя d_n и полимерной матрицы d_f , т. е. величиной разности Δd_f , равной [4]:

$$\Delta d_f = |d_n - d_f|. \quad (3)$$

Наиболее просто параметр Δd_f определяется с помощью следующего уравнения [5]:

$$\Delta d_f = b_\alpha^{-1}, \quad (4)$$

где b_α – безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии полимерная матрица-нанонаполнитель.

В свою очередь, одним из вариантов определения параметра b_α является использование следующего перколяционного соотношения [4]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(2,92b_\alpha\varphi_n)^{1,7}, \quad (5)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), а значения φ_n приняты по данным работы [2].

На рисунке 1 приведены зависимости фактора извилистости τ , определенного согласно уравнению (1), от величины Δd_f^4 (такая форма зависимости $\tau(\Delta d_f)$ использована с целью ее линеаризации) для нанокомпозитов ПК/Гр и ПК/ТВГ. Как следует из данных этого рисунка, для обоих типов рассматриваемых нанокомпозитов зависимости $\tau(\Delta d_f^4)$ оказались линейными и показали увеличение τ по мере роста Δd_f , т.е. по мере ухудшения структурного сродства поверхности нанонаполнителя и полимерной матрицы, причем эти зависимости очень сильные – в четвертой степени. Это означает, что полученная форма зависимости предполагает более сильное влияние структурного фактора Δd_f на относительный коэффициент газопроницаемости по сравнению с содержанием нанонаполнителя φ_n . При полном структурном сродстве поверхности нанонаполнителя и полимерной матрицы, т.е. при условии $d_n=d_f$ и $\Delta d_f=0$ величина $\tau=1$ и тогда $P_n/P_m=(1-\varphi_n)$ согласно уравнению (1). Это означает отсутствие влияния межфазных эффектов и снижение P_n/P_m только как результат введения нанонаполнителя. Для описания влияния Δd_f на величину τ можно использовать следующие эмпирические уравнения:

$$\tau = 1 + 1,55\Delta d_f^4 \quad (6)$$

для нанокомпозитов ПК/Гр и

$$\tau = 1 + 8,0\Delta d_f^4 \quad (7)$$

для нанокомпозитов ПК/ТВГ.

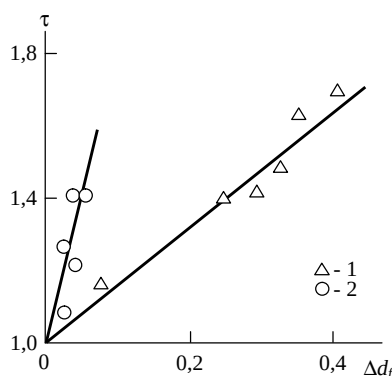


Рисунок 1 – Зависимости фактора извилистости траектории молекул газа пенетранта τ от степени аффинности структуры Δd_f для нанокомпозитов ПК/Гр (1) и ПК/ТВГ (2)

Следует отметить хорошее соответствие между экспериментальными величинами, полученными согласно уравнению (1) и теоретически рассчитанными по уравнениям (6) и (7). Их среднее расхождение составляет 7 %. Различающие коэффициенты в уравнениях (6) и (7) обусловлены разной степенью дисперсности агрегатов графита и графена вследствие различий в их содержании и размере, что предложили также и авторы работы [2].

На рисунке 2 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных теоретически согласно уравнениям (1), (6) и (7) величин относительного коэффициента газопроницаемости P_n/P_m и $(P_n/P_m)^{теор}$ для рассматриваемых нанокомпозитов. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие экспериментальных и теоретических результатов (их среднее расхождение составляет 6 %, сопоставимое с экспериментальной погрешностью определения коэффициента газопроницаемости полимерных нанокомпозитов [2]), что предполагает корректность предложенной трактовки.

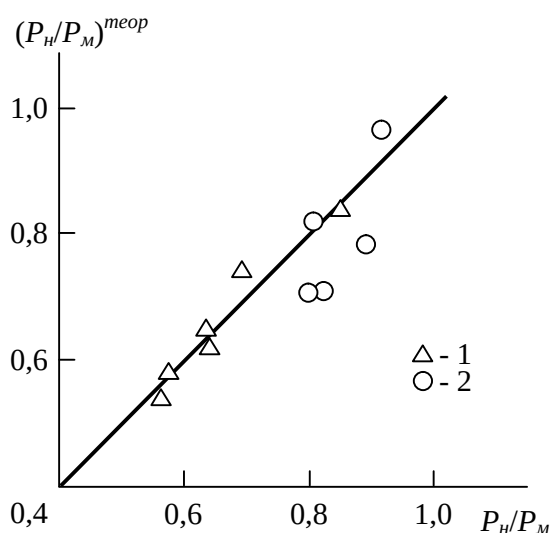


Рисунок 2 – Сравнение полученных экспериментально P_n/P_m и рассчитанных теоретически согласно уравнениям (1), (6) и (7) $(P_n/P_m)^{теор}$ величин относительного коэффициента газопроницаемости для нанокомпозитов ПК/Гр (1) и ПК/ТВГ (2). Прямая линия показывает соотношение 1:1

Выводы

Следовательно, результаты настоящей работы продемонстрировали существенное влияние структурного фактора – аффинности компонент – на процессы газопереноса для нанокомпозитов и полимер/2D-нанонаполнители. Это влияние усиливается по мере повышения дисперсности и снижения размеров агрегатов нанонаполнителя. При полном структурном сродстве компонент нанокомпозитов их относительная газопроницаемость определяется только содержанием нанонаполнителя. В свою очередь, снижение указанного сродства, характеризуемое ростом параметра Δd_f , приводит к уменьшению коэффициента газопроницаемости нанокомпозита (по сравнению с этим показателем для матричного полимера). Полученные результаты показали, что основным фактором снижения газопроницаемости нанокомпозита по отношению к матричному полимеру выступают эффекты на межфазной границе полимерная матрица-нанонаполнитель.

Библиография

1. Bharadwaj R.K. Modeling the barrier properties of polymer – layered silicate nanocomposites // Macromolecules. 2001. V. 34, N 26. P. 9189–9192.
2. Kim H., Macosco C.W. Processing-property relationship of polycarbonate/grapheme composites // Polymer. 2009. V. 50, N 13. P. 3797–3809.
3. Долбин И.И., Кумышева Ю.А., Казанчева Л.А., Долбин И.В., Давыдова В.В. Пропорциональность содержания нанонаполнителя и межфазных областей в полимерных нанокомпозитах // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2025. Т. 15, № 3. С. 34–39.

4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние аффинности компонент нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки на их свойства // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2022. Т. 58, № 5. С. 521–525.

5. Атлуханова Л.Б., Долбин И.В. Взаимосвязь свойств и степени дисперсии нанонаполнителя для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки // *Наноиндустрия*. 2024. Т. 17, № 1. С. 74–79.

References

1. Bharadwaj R.K. Modeling the barrier properties of polymer – layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*. 2001;34(26):9189–9192.

2. Kim H., Macosco C.W. Processing-property relationship of polycarbonate/grapheme composites. *Polymer*. 2009;50(13):3797–3809.

3. Dolbin I.I., Kumysheva Yu.A., Kazancheva L.A., Dolbin I.V., Davydova V.V. Proportionality of the content of nanofiller and interfacial regions in polymer nanocomposites. *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo Gosudarstvennogo Universiteta = Proceedings the Kabardino-Balkarian State University*. 2025;15(3):34–39. (In Russ.).

4. Kozlov G.V., Dolbin I.V. The effect of the affinity of components of polymer/carbon nanotube nanocomposites on their properties. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022;58(5):977–980.

5. Atlukhanova L.B., Dolbin I.V. The interconnection of properties and dispersion degree of nanofiller for nanocomposites polymer/carbon nanotube. *Nanoindustriya = Nanoindustry*. 2024;17(1):74–79. (In Russ.).