

DOI: 10.15593/2499-9873/2021.2.03

УДК 519.63

В.Д. Онискив, А.Ю. Яковлев

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РЕШЕНИЯ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ЗАДАЧИ ДИФфуЗИИ ГАЗА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Рассмотрены задачи диффузии молекулярного кислорода и этилена в аморфно-кристаллическом полиэтилене. Температура среды считается постоянной, а процесс диффузии описывается классическими уравнениями Фика в частных производных. Полагается, что полученный из полиэтиленовых гранул с помощью процесса термомеханической экструзии материал находится в ограниченном герметичном контейнере. Непроницаемость оболочки контейнера приводит к необходимости учета параметров газа в свободном от материала объеме. Задача имеет нелинейный и нестационарный характер, при этом предполагается, что скорость межфазовых процессов на границе «газ – полиэтилен» существенно превышает скорость диффузии. С использованием метода конечных элементов получены численные результаты, описывающие процесс вакуумирования кислорода из полиэтилена и процесс диффузии этилена в материал, при разных значениях внешнего давления газа пенетранта. Определены основные характеристики указанных процессов. Рассмотрен эффективный вариант двойного вакуумирования, позволяющий получать значительно меньшую концентрацию кислорода в полиэтилене. Результаты имеют практическую значимость для оценки параметров производства высококачественных термоусаживаемых полиэтиленовых труб, получаемых по технологии радиационного воздействия гамма-квантами в защитной среде инертного газа.

Ключевые слова: диффузия газа, полиэтилен, предельная концентрация газа, уравнение Фика, время дегазации кислорода, термоусаживаемые трубки, двойное вакуумирование, парциальное давление газа, гамма-кванты, облучение материала.

V.D. Oniskiv, A.Yu. Yakovlev

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

SOME RESULTS OF SOLVING THE NON-STATIONARY PROBLEM OF GAS DIFFUSION IN POLYETHYLENE

The problems of diffusion of molecular oxygen and ethylene in amorphous-crystalline polyethylene are considered. The temperature of the medium is assumed to be constant, and the diffusion process is described by the classical Fick partial differential equations. It is assumed that the material obtained from the polyethylene granules using the thermomechanical extrusion process is located in a limited sealed container. The impermeability of the container shell leads to the need to take into account the parameters of the gas in the free volume. The problem is nonlinear and non-stationary, and it is assumed that the rate of interphase processes at the gas-polyethylene interface significantly exceeds the rate of diffusion. Using the finite element method, numerical results are obtained describing the process of oxygen evacuation from polyethylene and the process of ethylene diffusion into the material, at different values of the external pressure of the penetrant gas. The main characteristics of these processes are determined. An effective variant of double vacuuming is considered, which makes it possible to obtain a significantly lower concentration of oxygen in polyethylene. The results are of practical significance for evaluating the parameters of the production of high-quality heat-shrinkable polyethylene pipes produced by the technology of gamma-ray radiation exposure in the protective environment of an inert gas.

Keywords: gas diffusion, polyethylene, limiting gas concentration, Fick equation, degassing time, heat shrinkable tubes, double vacuuming, partial gas pressure, gamma rays, irradiation of the material.

Введение

Одним из продуктов радиационного синтеза наноструктур на углеродной основе является сшитый полиэтилен (СПЭ). Изделия из СПЭ находят самое широкое применение в различных областях техники (авиационно-космическая, автомобильная, волоконно-оптическая связь, нефтегазовая отрасль и пр.). В частности, СПЭ применяется для изготовления термоусаживающихся трубок и антикоррозионных лент. Он также успешно используется в качестве материала изоляции кабелей низкого и высокого напряжения, для изготовления напорных труб холодного и горячего водоснабжения, для передачи некоторых критических жидкостей, изготовления протезов, имплантов, катетеров, эндоскопов и т.д. Срок службы подобных изделий составляет 20–25 лет. Основными преимуществами СПЭ являются улучшенные физико-механические свойства, более высокая температура плавления, химическая стойкость, повышенное электрическое сопротивление и обладание эффектом памяти формы [1, 2]. Помимо радиационной технологии, для изготовления сшитого полиэтилена используют пероксидный и силанольный способы производства [2, 3]. При пероксидном способе образование поперечных химических связей между макромолекулами происходит за счет различных органических перекисей. Силанольный способ предполагает использование для целей сшивки органосиланов с незначительным (0,1–0,2 %) количеством перекиси. Разумеется имеются исследования, связанные с разработкой наполнителей для полиэтилена, которые существенно повышают чувствительность материала к радиационному воздействию [4]. Авторы полагают, что радиационная технология сшивки полиэтилена является одной из наиболее перспективных. Следует отметить, что изделия из СПЭ, изготовленные с использованием источников излучения, не представляют какой-либо радиационной опасности, поскольку ускоренные электроны с энергией ниже 10 Мэв и кванты гамма-излучения не инициируют ядерные реакции в облучаемом материале.

Основным преимуществом радиационного способа является безусловная химическая «чистота» полученного материала, что является очень важным качеством, например, при изготовлении труб для транспортировки питьевой воды [4] или при использовании СПЭ в качестве материала для протезов. Помимо этого, радиационный способ обладает следующими преимуществами [2]:

1. Сравнительно низкими энергозатратами по сравнению с другими технологиями.

2. Меньшими требованиями к размеру производственной площади под оборудование.

3. Возможностью управления степенью молекулярного сшивания посредством регулировки дозы облучения.

Однако главным недостатком этого метода является весьма продолжительная процедура облучения материала. Для достижения требуемого значения поглощенной материалом дозы время облучения может составлять десятки и сотни часов. В связи с этим актуальна задача модернизации данной технологии производства.

Общеизвестно, что полиэтилен является аморфно-кристаллическим материалом. При этом подвижность радикалов, необходимая для создания новых межмолекулярных связей, в аморфной области существенно выше, нежели в кристаллической фазе. Следует принять во внимание и то обстоятельство, что диффузия газа-пенетранта наиболее активно происходит именно в аморфных областях. Таким образом, радикалы макромолекул полиэтилена и радикалы молекул газа имеют в этой фазе наибольшую вероятность по созданию межмолекулярных связей. Проведенные экспериментальные исследования [6, 7] показывают, что облучение полиэтилена в атмосфере углеводородных газов может существенно ускорить процесс сшивки. Одним из вариантов ускорения процесса сшивки полиэтилена также может быть и предварительная выдержка образцов в атмосфере углеводородного газа в целях насыщения материала молекулами газа-пенетранта.

1. Моделирование процесса диффузии газа в полиэтилене

Во время процесса облучения барабаны с полиэтиленовой трубкой находятся во вращающихся герметичных контейнерах, при этом ось вращения контейнеров параллельна прямой линии, вдоль которой расположены источники гамма-квантов [8]. При радиационном воздействии гамма-квантов на полиэтилен происходит взаимодействие радикалов с кислородом атмосферы. Реакция окисления полимера приводит к существенному ухудшению физико-химических свойств материала (деструкция макроцепей, ухудшение физико-механических характеристик, снижение диэлектрических свойств и пр.). В целях исключения негативного влияния молекул кислорода на процесс радиационной сшивки необходимо прежде всего минимизировать содержание этого газа в полиэтилене. Это достигается процедурой вакуумирования (дегазацией) материала

ла в рабочих емкостях. Насыщение полиэтилена газом-пенетрантом производится на последующем этапе технологического процесса.

Будем полагать, что материал занимает область $\Omega \subset R^3$, а процессы диффузии адекватно описываются вторым законом Фика [9, 10]. Материал трубок полагается однородным и изотропным. Температура в процессе диффузии изменяется незначительно, и этим изменением следует пренебречь. Тогда задачу распространения газа в материале можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \nabla \cdot (\nabla C(x,t)), \quad x \in \Omega, \quad (1)$$

где $C(x,t)$ – функция распределения концентрации газа в материале; D – коэффициент диффузии, который полагается постоянным; t – время; x – радиус-вектор произвольной точки из Ω . Разумеется, D различен для разных сочетаний пары «газ – материал». Предполагается, что межфазовые процессы на границе «газ – полиэтилен» протекают значительно быстрее, нежели процессы диффузного переноса массы в материале. В этом случае концентрация газа в приповерхностной области быстро достигает равновесного значения. Это обстоятельство позволяет использовать в качестве краевых условий граничные условия первого рода со значениями концентрации, равными предельной концентрации газа в материале при определенном внешнем давлении:

$$C(x,t) = KP(t), \quad x \in \partial\Omega. \quad (2)$$

Здесь K – константа растворимости; P – парциальное давление газа-пенетранта.

Уравнения (1), (2) необходимо дополнить начальными условиями:

$$C(x,0) = C_0, \quad x \in \Omega. \quad (3)$$

Кроме того, для области контейнера, свободной от полиэтилена, обозначим ее как Ω_s , имеют место соотношения

$$P(t) = f(C(x,t)), \quad P(0) = P_0, \quad x \in \Omega_s. \quad (4)$$

Функция $f(\cdot)$ определяется принятым уравнением состояния газа. В данной работе используется классический вариант уравнения: $P = \rho RT$. Содержание символов общепринятое: R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, ρ – плотность.

Предельная концентрация газа и коэффициент диффузии могут быть определены как путем проведения экспериментов [11, 12], так и путем математического моделирования, например методами молекулярной динамики [13]. Зависимость коэффициента диффузии от температуры подробно рассмотрена в работах [14, 15]. В дополнение заметим, что длина полиэтиленовых трубок многократно больше диаметра, и это уверенно позволяет пренебречь концевыми эффектами. Также отметим, что толщина трубок значительно меньше диаметра, что фактически сводит задачу к одномерной.

2. Результаты моделирования

В рамках данной работы производится расчет времени, необходимого для поглощения рулоном полиэтиленовой трубки газообразного этилена (C_2H_4) до предельной концентрации, при значениях давления от 1 до 3 атм и температуре 300 К. Также определяется время, необходимое для выполнения предварительной дегазации кислорода из полиэтилена в свободный объем. В таблице приведены некоторые константы, необходимые для расчетов в указанных процессах.

Полиэтилен полагается однородным, толщиной 1,5 мм, со степенью кристалличности 0,69 и плотностью аморфной фазы $0,86 \text{ г/см}^3$ [8]. Результаты моделирования процесса дегазации кислорода изображены на рис. 1.

Параметры, использованные при моделировании [10–12]

Газ	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$.	Константа растворимости, $\text{моль/см}^3 \cdot \text{Па}$
Кислород (O_2)	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$2,389 \cdot 10^{-10}$
Этилен (C_2H_4)	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-11}$

В целях достижения минимальной концентрации молекул кислорода имеет смысл проводить процедуру вакуумирования в несколько этапов. Это связано с достижением в процессе диффузии динамического равновесия между процессами дегазации и обратного проникновения молекул газа-пенетранта в материал. В данном случае промежуточное удаление кислорода из свободного объема произошло в момент времени $t = 392$ мин. Это заметно увеличило динамику процесса. Как показывают расчеты, достижение средней концентрации молекул кислорода уровня в $0,15 \cdot 10^{-5} \text{ моль/см}^3$ при использовании двойного вакуумирования возможно к моменту времени порядка 10 ч. Заметим, что здесь и далее осреднение показателя концентрации газа производилось по объему материала.

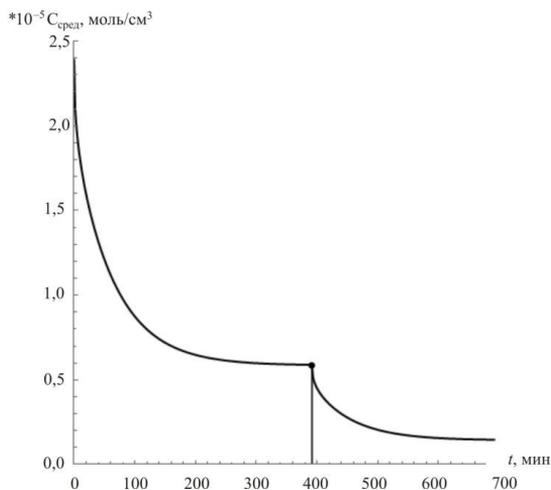


Рис. 1. Изменение средней концентрации кислорода в полиэтиленовой трубке с течением времени в процессе дегазации (точкой обозначен момент повторного вакуумирования)

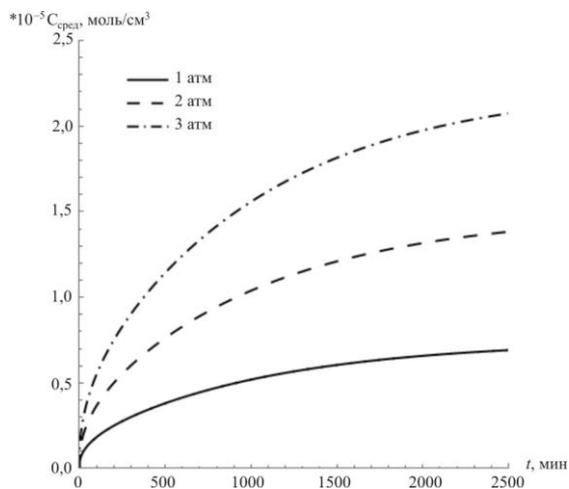


Рис. 2. Изменение средней концентрации этилена в полиэтиленовой трубке с течением времени в процессе поглощения (сплошная линия описывает процесс поглощения при давлении этилена, равном 1 атм, пунктирная – при давлении 2 атм, штрихпунктирная – при давлении 3 атм)

Результаты моделирования процесса поглощения этилена изображены на рис. 2. Следует отметить чувствительность скорости диффузии к внешнему парциальному давлению газа. С течением времени проявляется эффект насыщения материала газом. Разумеется, значения средней концентрации газа-пенетранта существенно различаются.

На рис. 3 изображены результаты моделирования процесса дегазации этилена после насыщения газом при давлении в 2 атм до значения $1,66 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. Выход газа из материала идет достаточно динамично. За первые 16 ч средняя концентрация газа уменьшается практически втрое. Следует отметить, что в этом варианте расчетов не предполагается удаление этилена из свободного объема.

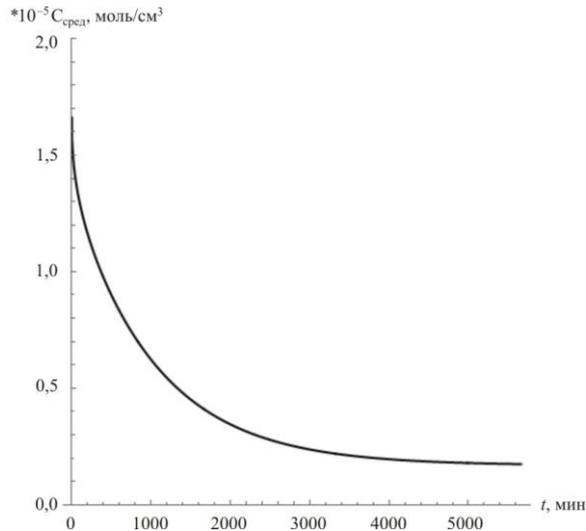


Рис. 3. Изменение средней концентрации этилена в полиэтиленовой трубке с течением времени в процессе дегазации

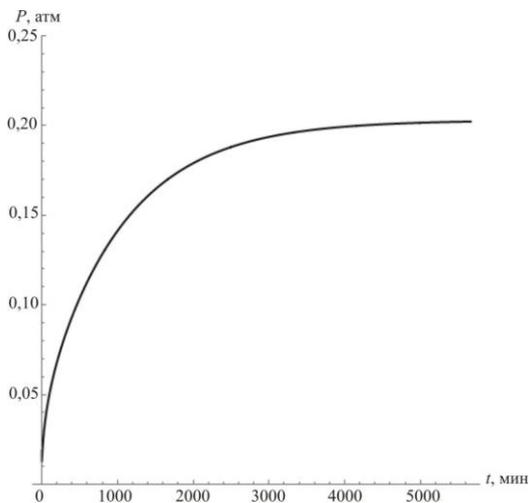


Рис. 4. Изменение давления в свободном объеме с течением времени в процессе дегазации

График изменения парциального давления этилена в свободном объеме приведен на рис. 4. В рассматриваемом случае давление асимптотически стремится к значению 0,2 атм. Оценка времени диффузии и концентрации газа в процессе дегазации необходима для расчетов кинетики радиационной межмолекулярной сшивки.

Заключение

Полученные в результате расчетов параметры диффузии позволяют получить практические рекомендации по дегазации кислорода из среды полиэтилена. Для достижения низких значений концентрации необходимо использовать технологию двойного вакуумирования. Знание процессов диффузии этилена крайне важно для оценки изменений структуры в процессе межмолекулярной сшивки, при последующем облучении материала потоками гамма-квантов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта правительства Пермского края (соглашение № С-26/581).

Список литературы

1. Князев В.К., Сидоров Н.А. Облученный полиэтилен в технике. – М.: Химия, 1974. – 374 с.
2. Скрозников С.В. Закономерности формирования структурно-механических свойств сшитых полиолефинов для кабельной техники: дис... канд. техн. наук. – М., 2015. – 149 с.
3. Кикель В.А. Производство труб из сшитого полиэтилена с повышенной долговечностью при высоких температурах эксплуатации: дис... канд. техн. наук. – М., 2007. – 144 с.
4. Сухинина А.В. Разработка радиационно-сшиваемых наполненных композиций на основе сэвилена для кабельных термоусаживаемых изделий: дис... канд. техн. наук. – М., 2009. – 130 с.
5. Holder S.L., Hedenqvist M.S., Nilsson F. Understanding and modelling the diffusion process of low molecular weight substances in polyethylene pipes // Water Research. – 2019. – Vol. 157. – P. 301–309. DOI: [org/10.1016/j.watres.2019.03.084](https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.084)
6. Shyichuk A., Tokaryk G. Simulation-assisted evaluation of acetylene effect on macromolecular crosslinking rate under polyethylene irradiation // Macromolecular Theory and Simulations. – 2003. – Vol. 12, iss. 8. – P. 599–603. DOI: [10.1002/mats.200350008](https://doi.org/10.1002/mats.200350008)

7. Способ радиационного сшивания изделий из полиолефинов: пат. Рос. Федерация / Голубенко И.С., Прокопьев О.В., Далинкевич А.А. – № 2004104113/04, заявл. 27.07.05; опубл. 20.06.06, Бюл. № 17. – 5 с.

8. Онискив В.Д., Столбов В.Ю., Хатямов Р.К. Об одной задаче управления процессом гамма-облучения полиэтиленов // Прикладная математика и вопросы управления. – 2019. – № 3. – С. 119–130.

9. Mehrer H. Diffusion in Solids. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – 654 p.

10. Бекман И.Н. Математика диффузии: учеб. пособие. – М.: Онтотринт, 2016. – 400 с.

11. Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Гульцева Н.М. Определение констант растворимости этилена и пропилена в полиэтилене и полипропилене и применение их для расчета кинетических параметров газофазной и суспензионной гомо- и спополимеризации олефинов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2004. – Т. 46, № 12. – С. 1996–2003.

12. Герасимов Г.Н., Абкин А.Д., Хомиковский П.М. К вопросу о механизме гетерогенной полимеризации этилена под действием ионизирующих излучений // Высокомолекулярные соединения. – 1963. – Т. V, № 4 – С. 479–486.

13. Molecular modelling of oxygen and water permeation in polyethylene / A. Börjesson, E. Erdtmana, P. Ahlström, M. Berlin, T. Andersson, K. Bolton // Polymer. – 2013. – Vol. 54, iss. 12. – P. 2988–2998. DOI: org/10.1016/j.polymer.2013.03.065

14. Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Диффузия газов в аморфно-кристаллическом полиэтилене и его расплаве // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2003. – Т. 45, № 7. – С. 752–758.

15. Козлов Г.В., Нафадзокова Л.Х., Заиков Г.Е. Мультифрактальная трактовка свободного объема и диффузии газов в полиэтилене // Теплофизика высоких температур. – 2007. – Т. 45, № 6. – С. 832–837.

References

1. Kniazev V.K., Sidorov N.A. Obluchennyi polietilen v tekhnike [Irradiated polyethylene in engineering]. Moscow, Himiya, 1974, 374 p.

2. Skroznikov S.V. Zakonomernosti formirovaniya strukturno-mekhanicheskikh svoystv sshitykh poliolefinov dlya kabel'noi tekhniki [Structural and mechanical properties formation regularities in crosslinked polyolefins for cable engineering]. Ph. D. thesis. Moscow, 2015, 149 p.

3. Kikel V.A. Proizvodstvo trub iz sshitogo polietilena s povyshennoi dolgovechnost'iu pri vysokikh temperaturakh ekspluatatsii [Production of pipes made of cross-linked polyethylene with increased durability at high operating temperatures]. Ph. D. thesis. Moscow, 2007, 144 p.

4. Suhinina A.V. Razrabotka radiatsionno-sshivaemykh napolnennykh kompozitsii na osnove sevilena dlia kabel'nykh termoushivaemykh izdelii [De-

velopment of radiation-crosslinked filled compositions based on savilene for cable heat-shrinkable products]. Ph. D. thesis. Moscow, 2009, 130 p.

5. Holder S. L., Hedenqvist M. S., Nilsson F. Understanding and modelling the diffusion process of low molecular weight substances in polyethylene pipes. *Water Research*, 2019, vol. 157, pp. 301–309. DOI: [org/10.1016/j.watres.2019.03.084](https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.084)

6. Shyichuk A., Tokaryk G. Simulation-Assisted Evaluation of Acetylene Effect on Macromolecular Crosslinking Rate under Polyethylene Irradiation. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2003, vol. 12, iss. 8, pp. 599–603. DOI: [10.1002/mats.200350008](https://doi.org/10.1002/mats.200350008)

7. Golubenko I.S., Prokop'ev O.V., Dalinkevich A.A. Sposob radiatsionnogo sshivaniia izdelii iz poliolefinov [Method for radiation cross-linking articles made of polyolefins] Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2004104113/04 (20016).

8. Oniskiv V.D., Stolbov V.Iu., Khatiamov R.K. Ob odnoi zadache upravleniia protsessom gamma-oblucheniia polietilenov [On one control problem of the process of gamma irradiation of the polyethylene]. *Applied Mathematics and Control Sciences*, 2019, no. 3, pp. 119-130.

9. Mehrer H. *Diffusion in Solids*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, 654 p.

10. Bekman I.N. *Matematika diffusii [Diffusion mathematics]*. Moscow, On-to-Print, 2016, 400 p.

11. Meshkova I.N., Ushakova T.M., Gul'tseva N.M. Opredelenie konstant rastvorimosti etilena i propilena v polietilene i polipropilene i primenenie ikh dlia rascheta kineticheskikh parametrov gazofaznoi i suspenszionnoi gomo- i spopolimerizatsii olefinov [Determination of ethylene and propylene solubility constants in polyethylene and polypropylene and their application for calculation of kinetic parameters of gas-phase and suspension homopolymerization and copolymerization of olefins]. *Polymer science. Series A*, 2004, vol. 46, iss. 12, pp. 1996-2003.

12. Gerasimov G.N., Abkin A.D., Khomikovskii P.M. K voprosu o mekhanizme geterogennoi polimerizatsii etilena pod deistviem ioniziruiushchikh izlucheniia [Mechanism of the heterogeneous polymerization of ethylene under the action of ionizing radiation]. *Polimer sciense*, 1963, vol. 5, iss. 4, pp. 479-486.

13. Börjesson A, Erdtmana E., Ahlström P., Berlin M., Andersson T., Bolton K. Molecular modelling of oxygen and water permeation in polyethylene. *Polymer*, 2013, vol. 54, iss. 12, pp. 2988-2998. DOI: [org/10.1016/j.polymer.2013.03.065](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.065)

14. Kozlov G.V., Zaikov G.E. The diffusion of gases in semicrystalline polyethylene and its melt. *Polymer science. Series B*, 2003, vol 45, no. 7–8, pp 187–189.

15. Kozlov G.V., Nafadzakova L.X., Zaikov G.E. Multifractal treatment of free volume and diffusion of gases in polyethylene. *High Temperature*, 2007, vol. 45, no. 6, pp. 757–762.

Статья получена: 30.04.2021

Статья принята: 25.05.2021

Сведения об авторах

Онискив Владимир Дмитриевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Вычислительная математика, механика и биомеханика», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: oniskivf@gmail.com).

Яковлев Антон Юрьевич (Пермь, Россия) – аспирант кафедры «Вычислительная математика, механика и биомеханика», Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ya.anton.96@gmail.com).

About the authors

Vladimir D. Oniskiv (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Computational Mathematics, Mechanics and Biomechanics, Perm State National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: oniskiv@gmail.com).

Anton Yu. Yakovlev (Perm, Russian Federation) – Ph.D. Student, Department of Computational Mathematics Mechanics and Biomechanics, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: ya.anton.96@gmail.com).

Библиографическое описание статьи согласно ГОСТ Р 7.0.100–2018:

Онискив, В.Д. Некоторые результаты решения нестационарной задачи диффузии газа в полиэтилене / В. Д. Онискив, А. Ю. Яковлев. – текст : непосредственный. – DOI: 10.15593/2499-9873/2021.2.03 // Прикладная математика и вопросы управления = Applied Mathematics and Control Sciences. – 2021. – № 2. – С. 41–51.

Цитирование статьи в изданиях РИНЦ:

Онискив В.Д., Яковлев А.Ю. Некоторые результаты решения нестационарной задачи диффузии газа в полиэтилене // Прикладная математика и вопросы управления. – 2021. – № 2. – С. 41–51. DOI: 10.15593/2499-9873/2021.2.03

Цитирование статьи в references и международных изданиях

Cite this article as:

Oniskiv V.D., Yakovlev A.Yu. Some results of solving the non-stationary problem of gas diffusion in polyethylene. *Applied Mathematics and Control Sciences*, 2021, no. 2, pp. 41–51. DOI: 10.15593/2499-9873/2021.2.03 (in Russian)