

ZBIGNIEW J. GRZYWNA, JACEK STOLARCZYK

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny
 Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów
 Zakład Chemii Fizycznej
 ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice
 e-mail: grzywna@zeus.polsl.gliwice.pl

O dyfuzji w membranach z polimerów szklitych w indukowanym polu naprężeń

DIFFUSION IN GLASSY POLYMER MEMBRANES SUBMITTED TO INDUCED STRESSES

Summary — Diffusion is described in terms of phenomenology to approach a large class of phenomena involving diffusion medium—diffusing substance interactions that are very difficult (if not impossible) to describe on the molecular level, *e.g.*, processes in which diffusion-induced stresses modify the diffusion itself. This feedback mechanism appears in the diffusion of hydrogen at high pressures through Pd/Pt membranes and in glassy polymers (*e.g.*, MeOH in poly(methyl methacrylate)). Case II of diffusion is approached characterized by the diffusive front of the penetrant that separates the penetrated polymer into two phases, the glassy phase ahead, and the rubbery phase behind the front, and by a linear mass uptake of polymer at early sorption stages. A phenomenological model of diffusion in glassy polymers is presented that incorporates the stress gradient in the diffusive flux equation and offers the equation providing for the generation of, and relaxation from, the viscoelastic stress (eqns. 12 and 15). The equation was solved numerically for a wide range of functional parameters and two types of the diffusive front were identified. One type occurs when there is no phase transition of the glassy into the rubbery polymer (temperatures $T < T_g$ or penetrant concentration too low). Stresses are then formed behind the front; they act according to the concentration gradient (Figs. 3—6). The other type occurs when there is phase transition and stresses are formed ahead of the front to produce an effective barrier to penetrant molecules (Figs. 7, 8). A special role is played by the front precursor, *i.e.*, a small amount of the penetrant that fills chain interstices to produce stresses and thus to form a strong diffusive front (Figs. 9—11, Table 1).

Key words: non-Fickian diffusion, polymer membranes, glassy polymers, stress fields, diffusive front of penetrant, front precursor.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ZAGADNIENIA

Problem dyfuzji — jej opis i charakter — może być rozpatrywany z różnych punktów widzenia [1—4]. W każdym jednak przypadku dopiero powiązanie obrazu mikroskopowego (błądzenie przypadkowe) z fenomenologicznym (makroskopowym) daje możliwość głębszego poznania jej istoty [5, 6]. Przy tym faktem, który ułatwia analizę i zrozumienie relacji „mikro \Leftrightarrow makro” jest spostrzeżenie, że gęstość prawdopodobieństwa będąca podstawą opisu mikroskopowego ma swoją miarę w opisie fenomenologicznym w postaci stężenia wyrażonego przez ułamek.

W celu zilustrowania powyższego rozpatrzmy jednowymiarowy problem błądzenia przypadkowego.

Niech zatem cząstka błądzi po prostej x pokonując dystans δ z prawdopodobieństwem p (skok w prawo) oraz q (skok w lewo); $p \neq q$, $p + q = 1$. Pozycja cząstki po „ n ” skokach wynosi:

$$X_n = x_1 + x_2 + \dots + x_n \quad (1)$$

Nie będziemy tu szczegółowo analizować problemu błądzenia (patrz np. [6]), ograniczając się do opisu charakteru kluczowej jego wielkości, tj. gęstości prawdopodobieństwa

$$u(x, t) = P(X_n = x) \text{ w czasie } t = n\tau \quad (2)$$

gdzie: τ — czas pojedynczego skoku, n — liczba skoków.

Gęstość prawdopodobieństwa $v(x, t)$ spełnia oczywistą relację:

$$v(x, t + \tau) = v(x - \delta, t) \cdot p + v(x + \delta, t) \cdot q \quad (3)$$

która mówi, że prawdopodobieństwo tego, iż cząstka znajduje się w miejscu x w czasie $t + \tau$ jest równe prawdopodobieństwu, że była w miejscu $(x - \delta)$ i wykonała skok w prawo lub tego, że była w miejscu $(x + \delta)$ i wykonała skok w lewo.

Rozwijając zależność (3) w szereg Taylora z dokładnością $O(\tau^2)$ i $O(\delta^3)$ oraz przechodząc do granicy $\delta \rightarrow 0$ i $\tau \rightarrow 0$ otrzymujemy słynne równanie Fokkera—Plancka (zwane również równaniem Smoluchowskiego lub drugim równaniem Kołmogorowa [7]):

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -c \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{1}{2} D \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (4)$$

gdzie: c — współczynnik konwekcji [$c = (p - q)\delta/\tau$], D — współczynnik dyfuzji ($D = \delta^2/\tau$).

Zauważmy, że równanie (4) zawierające człon $c(\partial v/\partial t)$, czyli tzw. „wyraz transportu”, „wyraz konwekcyjny” lub „wyraz dryfowy” [7], opisuje zjawisko transportu masy o charakterze mieszanym, tj. dyfuzyjno-konwekcyjnym. Stała c jest miarą udziału ruchu deterministycznego, a więc skorelowanego. Jej wartość równa zero mówi zatem o czysto dyfuzyjnym charakterze transportu masy — równanie Fokkera—Plancka „przechodzi” wtedy w II równanie Ficka. W świetle jednak typowej miary korelacji ruchu cząstek, tj. współczynnika korelacji $\rho(x_i, x_{i+k})$ [6]:

$$\rho(x_i, x_j) = \frac{\langle (x_i - \langle x_i \rangle)(x_j - \langle x_j \rangle) \rangle}{\sqrt{V(x_i) \cdot V(x_j)}} \quad (5)$$

błądzenie [proces prowadzący do równania (4)] nie jest skorelowane (współczynnik $\rho = 0$!). Jest nim natomiast każdy proces, w odniesieniu do którego $\rho(x_i, x_{i+k}) \neq 0$. W przypadku najprostszym, tj. w przypadku oddziaływań tylko między najbliższymi sąsiadami mamy

$$\rho(x_i, x_{i+k}) = \rho \quad (6)$$

co w efekcie daje równanie

$$\frac{\partial v}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = D \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (7)$$

nazwane równaniem dyfuzji hiperbolicznej [8].

Jak wynika z powyższego, wzajemne oddziaływanie poruszających się cząstek na siebie (korelacja) zmienia w istotny sposób obraz (równanie) dyfuzji. Podobnie wpływa uwzględnienie wzajemnych oddziaływań między poruszającymi się cząsteczkami penetranta i cząstkami ośrodka, w którym przebiega dyfuzja (w niniejszej pracy jest to polimer w stanie szklistym), co implikuje funkcjonalną zależność współczynników transportu od położenia, czasu lub gęstości prawdopodobieństwa [1, 9].

Przedmiotem niniejszej pracy jest problem dyfuzji w jednowymiarowym ośrodku izotropowym, w którym

pod wpływem obecności cząsteczek penetranta indukują się naprężenia. Problem ten został dotychczas opisany w dwóch przypadkach: dyfuzji wodoru pod wysokim ciśnieniem w membranach ze stopów palladowo-platynowych [10, 11] oraz dyfuzji par i gazów w polimerach szklistych [12—14]. W przypadku pierwszym, znanym w skrócie jako SID (*Stress Induced Diffusion*) jednym z ważnych problemów było wyjaśnienie przyczyn zjawiska tzw. „*uphill diffusion*” występującego na początkowych etapach transportu wodoru przez membrany Pd/Pt. W tym celu analizowano rozwiązania problemów prostych [11] i odwrotnych [15] opartych na następującym równaniu różniczkowo-całkowym:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} \right) + \frac{2V^2 Y}{3RT} \right) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{2DV^2 Y}{3RT} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{8DV^2 Y}{l^3 RT} \right) \int_0^1 (c - c_0)(x - 1/2) dx \frac{\partial c}{\partial x} \quad (8)$$

gdzie: c — stężenie wodoru w membranie, D — współczynnik dyfuzji wodoru, f — współczynnik aktywności wodoru, V — cząstkowa objętość molowa wodoru, Y — moduł elastyczności membrany, l — grubość membrany, c_0 — stężenie początkowe w membranie; pozostałe symbole mają tradycyjne znaczenia.

Przypadek drugi, tj. dyfuzję w polimerach szklistych, zwykle się przedstawiać w postaci relacji „krótkich czasów sorpcji” [16, 17], gdzie zależność masy rozpuszczonej w membranie od czasu ma postać:

$$M(t) = k \cdot t^\alpha \quad (9)$$

i gdzie w przypadku:

$\alpha = 0,5$ mówimy o dyfuzji fickowskiej (*Case I diffusion*, czyli Przypadek I dyfuzji),

$0,5 < \alpha < 1$ mówimy o dyfuzji anomalnej (*anomalous diffusion*),

$\alpha = 1$ mówimy o tzw. *Case II diffusion*, czyli o Przypadku II dyfuzji.

Zauważmy, że mówiąc o dyfuzji fickowskiej ($\alpha = 0,5$) rozpatrujemy zarówno przypadek dyfuzji fickowskiej idealnej ($D = \text{const}$) — którego analiza jest prosta, choć nie zawsze elementarna [4] — jak i przypadek, w którym $D = f(c)$, co czyni proces nieliniowym (quasiliniowym), a więc bardzo skomplikowanym w analizie. Przykładem może być oddziaływanie cząsteczek penetranta oraz cząstek ośrodka dyfuzji w postaci wewnętrznej adsorpcji, dające złożoną zależność $D = f(c)$ w ramach tzw. teorii sorpcji dualnej [1, 18].

Jak to wynika z tytułu, niniejsza praca jest poświęcona nie-fickowskiej dyfuzji w membranach, odniesionej do polimerów szklistych. Zasadnicza różnica między polimerami szklistymi a elastycznymi polega na znacznie dłuższym czasie relaksacji naprężeń powstałych wskutek obecności cząsteczek penetranta. Powstające naprężenia są w polimerach szklistych wystarczająco silne, by móc zmodyfikować wywołujący je proces dyfuzji. Dodatkowo, w polimerach szklistych występują złożone efekty pamięci, gdyż ze względu na powolną

reakcję polimeru na zmieniające się warunki, występujące w nim naprężenia są także funkcją jego stanów poprzednich, a nie tylko stanu obecnego.

Dotychczas nie istnieje jedna, spójna teoria transportu dyfuzyjnego w polimerach szklistych. Jako punkt wyjściowy rozważań teoretycznych stosuje się zwykle równanie Ficka, zmodyfikowane tak, by móc uwzględnić wpływ indukowanych dyfuzyjnie naprężeń wewnętrznych [19]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(D(c)\nabla c + E(c)\nabla\sigma) \quad (10)$$

gdzie: c — stężenie substancji dyfundującej, $D(c)$ — współczynnik dyfuzji stężeniowej [$D(c) > 0$, $c \geq 0$], $E(c)$ — współczynnik dyfuzji naprężeniowej [$E(c) > 0$, $c \geq 0$, $E(0) = 0$].

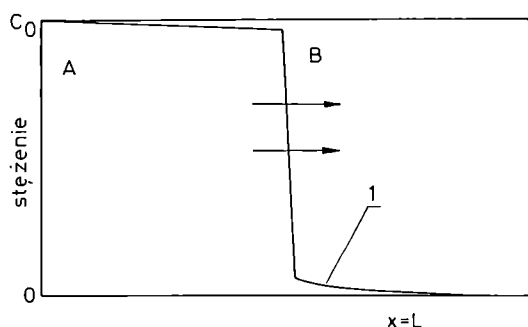
Równanie (10) jest tylko częścią opisu, który musi zawierać również drugie równanie dotyczące σ . Układ równań z odpowiednimi warunkami początkowymi i brzegowymi tworzy model dyfuzji w indukowanym polu naprężeń — zostanie to pokazane w dalszym tekście.

Warto zwrócić uwagę na fakt, że w literaturze obszernie omawia się również przypadek dyfuzji w zewnętrznym polu naprężeń [20, 21], który mimo formalnych podobieństw matematycznych jest jednak całkowicie odmienny od omawianego w niniejszej pracy.

CECHY PRZYPADKU II DYFUZJI

Charakterystykę przypadku II można ująć w następujących punktach:

— Obserwuje się wyraźny front dyfuzyjny rozdzielający polimer na dwie fazy: wewnętrzną, szklistą, w której stężenie penetranta jest znikome oraz zewnętrzną, elastyczną fazę napęczniałego polimeru, z dużo większym stężeniem dyfundującej substancji. Temperatura zeszklenia T_g polimeru jest malejącą funkcją stężenia penetranta, dlatego obserwowana tutaj przemiana fazowa drugiego rodzaju — z polimeru szklistego w elastyczny



Rys. 1. Obraz dyfuzji w polimerach szklistych z przesuwanym się frontem dyfuzyjnym rozdzielającym dwie fazy: A — faza elastyczna, B — faza szklista, 1 — profil stężenia penetranta

Fig. 1. Diffusion scheme in glassy polymers with the diffusive front moving to separate two phases: A — rubbery phase, B — glassy phase, 1 — penetrant concentration profile

— jest powodowana znacznym stężeniem penetranta wewnątrz polimeru, a nie podwyższeniem temperatury (rys. 1) [22—24].

— Za przesuwanym się w głąb fazy szklistej frontem dyfundującym polimer znajduje się zasadniczo w stanie równowagi spęcznienia.

— Front dyfuzyjny przesuwa się ze stałą prędkością.

— W konsekwencji punktu poprzedniego początkowy przyrost masy polimeru jest wprost proporcjonalny do czasu.

— Przypadek II to, podobnie jak fickowski Przypadek I, przypadek szczególnie uproszczony, którego kinetykę można opisać jedną wartością — szybkością propagacji frontu dyfuzyjnego.

— Obniżając temperaturę lub zmniejszając stężenie penetranta c_0 (rys. 1: warunek brzegowy gdy $x = 0$) dochodzi się do punktu krytycznego, w którym szybkość propagacji frontu gwałtownie maleje do zera; dyfuzja przechodzi tu w proces dyfuzji fickowskiej. Zjawisko takie zachodzi wtedy, gdy krzywa stężenia odpowiadającego w danej temperaturze przemianie fazowej przecina się z krzywą stężenia równowagowego w napęczniałym polimerze.

— Szybkość propagacji frontu jest bardzo wrażliwa na przeszłość termiczną polimeru (tzw. pamięć termiczną).

— Istotny wpływ na proces dyfuzji może wywierać unieruchomienie (immobilizacja) cząsteczek penetranta w pustych przestrzeniach między łańcuchami polimerowymi (teoria sorpcji dualnej).

— Front dyfuzyjny jest poprzedzony prekursorem w postaci obszaru o niewielkim stężeniu penetranta; stężenie to jest jednak wystarczające do wywołania naprężeń w ośrodku [12].

Przebieg dyfuzji opisywany jako Przypadek II był wielokrotnie potwierdzony doświadczalnie, m.in. w badaniach dyfuzji metanolu w poli(metakrylanie metylu) [25], n -heksanu w polistyrenie [26], acetonu w poli(chloroku winylu) [27]. Dawniej do badania profilu stężenia penetranta używano barwników (np. jodiny [25]). Obecnie do tego celu stosuje się m.in. spektroskopię rezonansu magnetycznego [27, 28], rozpraszanie Ramana [28], spektroskopię odwrotnego rozpraszania Rutherforda (RBS — *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) [21], techniki oscylacyjne (SPR — *Surface Plasmon Resonance*) [29] i inne.

MODEL DYFUZJI W POLIMERACH SZKLISTYCH

Dyfuzja w polimerach szklistych zachodzi pod wpływem dwóch podstawowych czynników:

— Gradientu stężenia substancji dyfundującej (ściślej biorąc, jest to gradient potencjału chemicznego tej substancji).

— Gradientu naprężeń powstałego wskutek powolnej relaksacji naprężeń, wywołanych przez czynnik penetrujący.

Całkowity strumień dyfuzji jest zatem sumą strumieni wywołanych przez te dwa czynniki i ma postać równania:

$$J = -D(c) \cdot \nabla c - E(c) \cdot \nabla \sigma \quad (11)$$

w którym wielkości są zdefiniowane jak w równaniu (10). Zapisując równanie (11) w odniesieniu do przypadku jednowymiarowego i łącząc go z równaniem ciągłości strugi (prawem zachowania masy) otrzymujemy pierwsze równanie modelu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + E(c) \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) \quad (12)$$

Drugim równaniem modelu jest równanie na relaksację naprężeń lepkościowych, wyrażanych zwykle zgodnie z modelem Maxwella [30]

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\beta}{\eta} \cdot \sigma = \beta \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (13)$$

lub modelem Voigta

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \eta \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \beta \cdot \varepsilon \quad (14)$$

gdzie: ε — odkształcenie, η — lepkość, β — odwrotność czasu relaksacji.

Eliminując z równań (13) i (14) odkształcenia ε można otrzymać bezpośrednio zależność od stężenia c i jego pochodnej w postaci ogólnego równania:

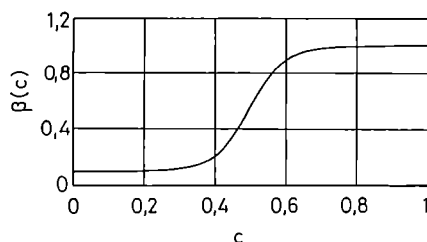
$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} + \beta \cdot \sigma = f \left(c, \frac{\partial c}{\partial t} \right) \quad (15)$$

gdzie: f — funkcja powodująca powstawanie naprężeń.

Postać funkcji f jest jednym z założeń modelu; w niniejszej pracy przyjęliśmy liniową zależność względem c .

Całkując równanie (15) otrzymuje się tzw. „całkę pamięci” (16), która wyraża stan polimeru jako funkcję zarówno stanu obecnego, jak i przeszłych stanów materiału. Wpływ przeszłości układu maleje wykładniczo w miarę upływu czasu.

$$\sigma = \int_0^t f \left(c, \frac{\partial c}{\partial t} \right) \cdot \exp \left(-\int_t^t \beta(c) dz \right) dt' \quad (16)$$



Rys. 2. Postulowana zależność odwrotności czasu relaksacji $\beta(c)$ od stężenia penetranta c wg równania (21) (c bezwymiarowe z przedziału $< 0, 1 >$; $\beta_s = 0,1$; $\beta_r = 1,0$; $c^* = 0,5$; $\delta = 0,1$)

Fig. 2. Postulated relationship (eqn. 21) between reciprocal relaxation time $\beta(c)$ and penetrant concentration (c), dimensionless $c \in < 0, 1 >$; $\beta_s = 0.1$; $\beta_r = 1.0$; $c^* = 0.5$; $\delta = 0.1$

Pozwala to na połączenie równań (12) i (15) w jedno równanie różniczkowo-całkowe, analogicznie do przypadku dyfuzji wodoru w membranach Pd/Pt [równanie (8)]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + E(c) \cdot \frac{\partial}{\partial x} \int_0^t f \left(c, \frac{\partial c}{\partial t} \right) \cdot \exp \left(-\int_t^t \beta(c) dz \right) dt' \right) \quad (17)$$

Równanie (17) jest jednak mniej dogodne do analizy, dlatego w niniejszej pracy rozważamy układ równań (12) i (15) uzupełniony o warunki początkowe i brzegowe, zwykle w obszarze półnieskończonym, czego rezultatem jest poniższe zagadnienie:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + E(c) \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \beta \cdot \sigma = f \left(c, \frac{\partial c}{\partial t} \right) \\ c(0, t) = c_0, c(\infty, t) = 0 \\ c(x, 0) = \sigma(x, 0) = 0 \quad \text{gdy } x \in (0, \infty) \end{cases} \quad (18)$$

Postać współczynników funkcyjnych $D(c)$, $E(c)$, $\beta(c)$, $f(c, \partial c/\partial t)$ ma kluczowe znaczenie w rozwiązaniach sformułowanego modelu. Funkcyjny współczynnik $\beta(c)$ jest odwrotnością czasu relaksacji polimeru i, jak wynika z równań (13) oraz (14), odpowiada za wykładniczy spadek naprężeń. Relaksacja jest zatem szybka w przypadku dużej jego wartości, a powolna — małej wartości. Przyjmuje się powszechnie, że za przesuwanym się w głąb fazy szklistej frontem dyfuzyjnym polimer znajduje się w stanie elastycznym, dlatego należy spodziewać się silnych zmian współczynnika β wewnątrz polimeru. Jeżeli oznaczy się przez β_s wartość tego współczynnika w fazie szklistej, a przez β_r w fazie elastycznej, to występuje nierówność:

$$\beta_s \ll \beta_r \quad (19)$$

Obserwacje wskazują jednocześnie, że zmiany współczynnika β wewnątrz każdej z faz są zaniedbywalne. Przyjmując β_s i β_r za średnie wartości w każdej fazie, funkcję $\beta(c)$ można przybliżyć przez:

$$\beta(c) = \begin{cases} \beta_s & \text{gd } 0 \leq c \leq c^* \\ \beta_r & \text{gd } c^* \leq c \leq c_0 \end{cases} \quad (20)$$

lub

$$\beta(c) = \frac{\beta_r + \beta_s}{2} + \frac{\beta_r - \beta_s}{2} \cdot \tanh \left(\frac{c - c^*}{\delta} \right) \quad (21)$$

gdzie: c^* — stężenie penetranta odpowiadające w danej temperaturze przemianie fazowej drugiego rodzaju polimeru szklitego w elastyczny, c_0 — zewnętrzne stężenie penetranta, δ — parametr charakteryzujący szybkość zmian wartości $\beta(c)$ w punkcie przemiany fazowej.

Rysunek 2 przedstawia zależność odwrotności czasu relaksacji β od stężenia penetranta c .

Analogiczną postać funkcyjną zakłada się w odniesieniu do współczynnika dyfuzji. Przyjmując D_s za średnią wartość w fazie szklistej oraz D_r za średnią wartość w fazie elastycznej otrzymuje się równanie (22). Zwykle

zakłada się, że $E(c)$ i $f(c)$ są liniowymi funkcjami stężenia.

$$D(c) = \frac{D_r + D_s}{2} + \frac{D_r - D_s}{2} \cdot \tanh\left(\frac{c - c^*}{\delta}\right) \quad (22)$$

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zaproponowany model jest zbyt skomplikowany [nawet w odniesieniu do prostych postaci funkcyjnych współczynników $D(c)$, $E(c)$ itd.], aby uzyskać jego pełne rozwiązanie analityczne. Dlatego zwykle otrzymuje się fragmentaryczne rozwiązania dotyczące różnych skal czasowych zjawiska (krótkie lub długie czasy procesu) [31] bądź rozwiązania uproszczone (np. rozwiązanie „podróżującej” fali (*travelling wave solution*) [32]), bądź też rozwiązuje się model numerycznie. W naszej obecnej pracy model został rozwiązany numerycznie metodą Cranka—Nicolsona oraz tzw. metodą iteracyjną w przód (*full forward formula*). Pierwsza metoda, choć bardziej popularna, nie zawsze zapewnia stabilność rozwiązań [33].

Dyfuzja w temperaturze niższej od temperatury zeszklenia

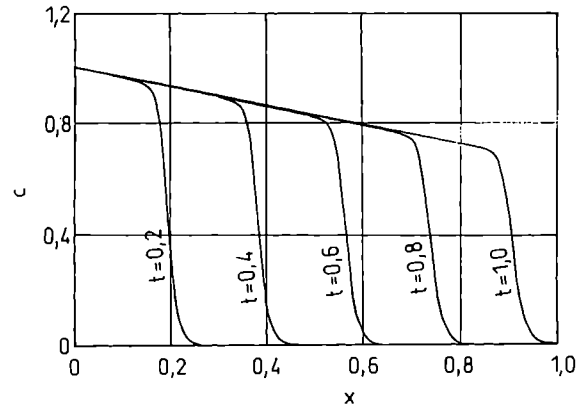
Jak już stwierdziliśmy, przyjmuje się zwykle, że wewnątrz każdej z faz różnice w czasie relaksacji naprężeń można zaniedbać. Dlatego zakładając, że stężenie zewnętrzne penetranta c_0 nie przekracza granicznej wartości c^* (czyli w ogóle nie zachodzi przemiana fazowa w stan elastyczny podczas dyfuzji), można przyjąć, że wartość współczynnika $\beta(c)$ jest stała, podobnie jak wartość współczynnika dyfuzji $D(c)$ [$\beta(c) = 1$, $D(c) = 1$, co wynika z przeskalowania współrzędnych czasu i przestrzeni]. Jednocześnie, by móc łatwo porównywać ze sobą wpływ czynnika dyfuzyjnego i naprężeniowego na proces dyfuzji, wprowadza się bezwymiarowy parametr $\varepsilon \in \mathbb{R}^+$, jak w równaniu (23):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \cdot D(c) \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + E(c) \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) \quad (23)$$

Rysunki 3 i 4 przedstawiają profile stężeń penetranta i odpowiadające im profile naprężeń w przypadku krótkich czasów dyfuzji. Widać wyraźny, zanikający jednak z czasem front dyfuzyjny. Jak pokazuje rys. 5, istotnie, w warunkach dłuższych czasów dyfuzji front zanika, a profile stężeń upodabniają się coraz bardziej do dyfuzji fickowskiej.

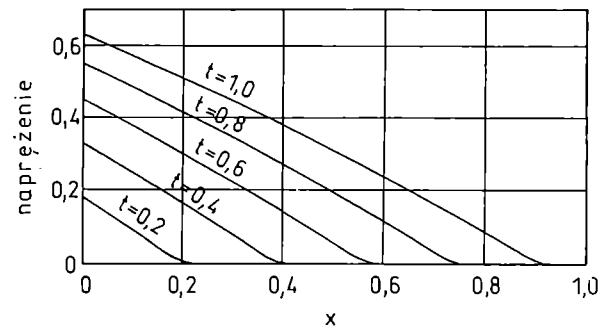
W dotychczas przedstawionych obliczeniach stosowano wartość $\varepsilon = 0,01$, a więc decydujący wpływ na proces dyfuzji wywierał gradient naprężeń. Jak pokazuje rys. 6 (gdzie $\varepsilon = 0,1$), zwiększenie tego parametru (a więc zwiększenie wpływu gradientu stężenia) powoduje, że front jest dużo mniej wyraźny, a profile stężeń przypominają dyfuzję fickowską. Istotnym spostrzeżeniem jest fakt, że we wszystkich omawianych przypad-

kach gradienty stężenia i naprężenia miały ten sam znak. Obecność frontu dyfuzyjnego na wczesnych eta-



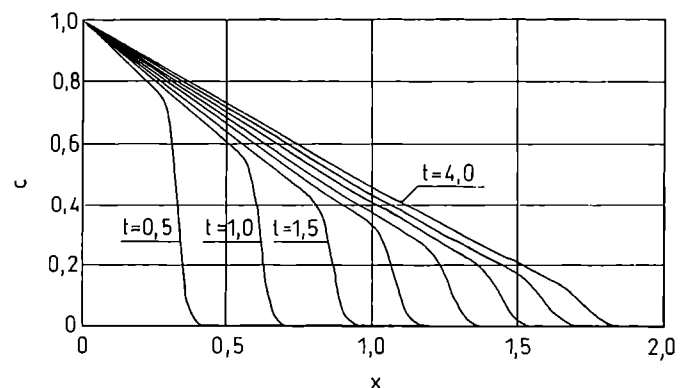
Rys. 3. Profile stężeń penetranta (c) w przypadku krótkich czasów dyfuzji; $D(c) = 1$, $E(c) = c$, $\beta(c) = 1$, $f(c) = c$; c bezwymiarowe z przedziału $< 0, 1 >$, $\varepsilon = 0,01$, t bezwymiarowe, $t \in < 0, \infty >$, $x \in < 0, \infty >$

Fig. 3. Penetrant concentration (c) profiles over shorter diffusion times; $D(c) = 1$, $E(c) = c$, $\beta(c) = 1$, $f(c) = c$, dimensionless $c \in < 0, 1 >$, $\varepsilon = 0.01$, dimensionless $t \in < 0, \infty >$, $x \in < 0, \infty >$



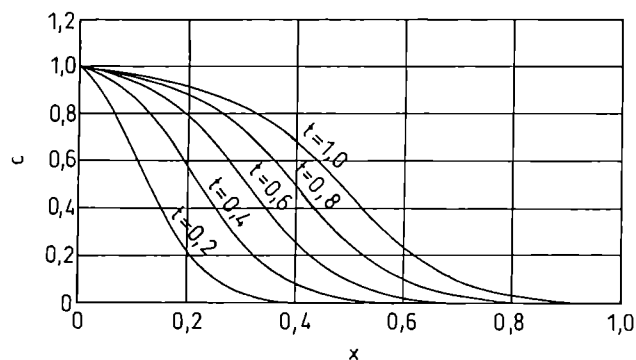
Rys. 4. Profile naprężeń w warunkach jak na rys. 3

Fig. 4. Stress profiles under conditions as specified in Fig. 3



Rys. 5. Profile stężeń penetranta (c) w przypadku dłuższych czasów dyfuzji; pozostałe warunki jak na rys. 3

Fig. 5. Penetrant concentration (c) profiles over longer diffusion times; other conditions as in Fig. 3



Rys. 6. Profile stężeń penetranta (c) w przypadku $\varepsilon = 0,1$; pozostałe warunki jak na rys. 3

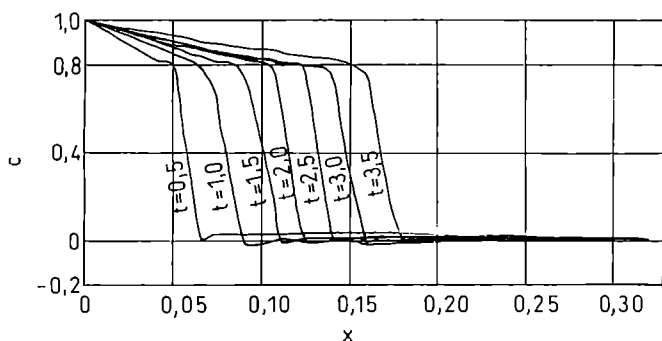
Fig. 6. Penetrant concentration (c) profiles at $\varepsilon = 0.1$; other conditions as in Fig. 3

pach dyfuzji można zatem tłumaczyć współdziałaniem obu gradientów i faktem, że powstałe naprężenia „wpychają” cząsteczki penetranta do wnętrza polimeru.

Dyfuzja z frontem między fazą szklistą a elastyczną

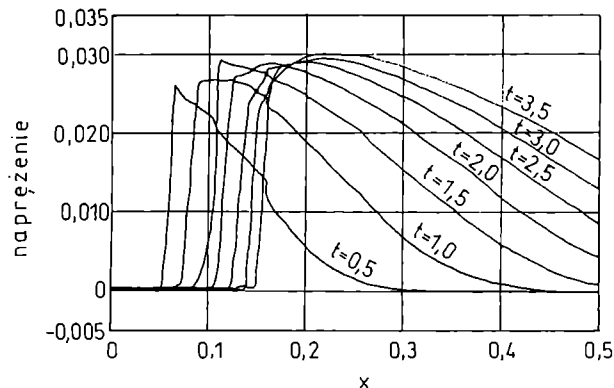
W wielu przypadkach obserwowanych doświadczalnie [25—28], stężenie penetranta jest wystarczające, by wywołać przemianę fazową polimeru szklistego do elastycznego. Ponieważ nie można wtedy uznać, że czasy relaksacji są stałe, lecz trzeba przyjąć, że będąc stałe w każdej z faz znacznie się różnią między sobą [równanie (21)], przyjęliśmy wartości $\beta_r = 1,0$ i $\beta_g = 0,01$.

W przypadku takich parametrów (rys. 7) powstaje wyraźny front dyfuzyjny, jednak naprężenia powstają tym razem przed frontem, a nie za nim, jak poprzednio (rys. 8). Naprężenia tworzą tu barierę dla cząsteczek penetranta, które dyfundując wskutek gradientu stężenia generują ostry front dyfuzyjny, nie mający tendencji do



Rys. 7. Profile stężeń penetranta (c) w przypadku $D(c) = 1$, $E(c) = c$, $\beta(c) = 0,505 + 0,495 \cdot \tanh[(c-0,8)/0,05]$, $f(c) = c$, c bezwymiarowe z przedziału $\langle 0,1 \rangle$, t bezwymiarowe, $t \in \langle 0, \infty \rangle$, $x \in \langle 0, \infty \rangle$

Fig. 7. Penetrant concentration (c) profiles for $D(c) = 1$, $E(c) = c$, $\beta(c) = 0.505 + 0.495 \cdot \tanh[(c - 0.8)/0.05]$, $f(c) = c$, dimensionless $c \in \langle 0, 1 \rangle$, dimensionless $t \in \langle 0, \infty \rangle$, $x \in \langle 0, \infty \rangle$

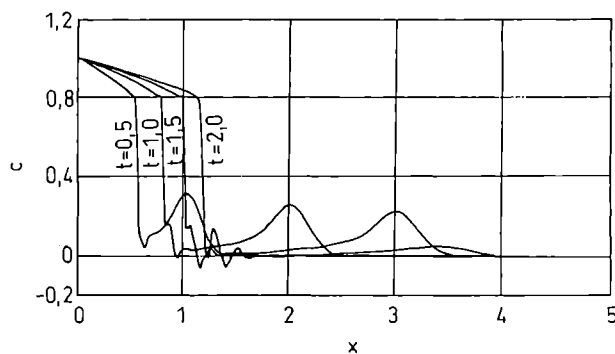


Rys. 8. Profile naprężeń w warunkach jak na rys. 7

Fig. 8. Stress profiles under conditions of Fig. 7

zaniku nawet w warunkach dłuższych czasów trwania procesu.

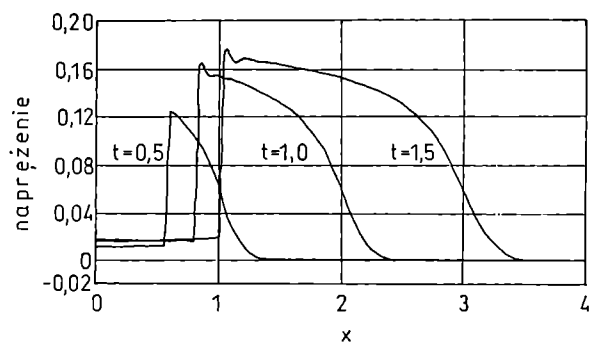
W tak zaproponowanym modelu trudno jednak wyjaśnić obecność naprężeń w polimerze, skoro powstają one wskutek obecności cząsteczek penetranta, a tych — jak wynika z rys. 8 — przed frontem nie ma. Dlatego model należy zmodyfikować i przyjąć, że także współczynnik dyfuzji w istotny sposób różni się między fazami polimeru [równanie (22)]; przyjęliśmy więc $D_r = 1$ i $D_g = 0,01$.



Rys. 9. Profile stężeń penetranta (c) w przypadku $D(c) = \beta(c) = 0,505 + 0,495 \cdot \tanh[(c - 0,8)/0,05]$, $E(c) = c$, $f(c) = c$, c bezwymiarowe z przedziału $\langle 0,1 \rangle$, t bezwymiarowe, $t \in \langle 0, \infty \rangle$, $x \in \langle 0, \infty \rangle$

Fig. 9. Penetrant concentration (c) profiles for $D(c) = \beta(c) = 0.505 + 0.495 \cdot \tanh[(c - 0.8)/0.05]$, $E(c) = c$, dimensionless $c \in \langle 0, 1 \rangle$, dimensionless $t \in \langle 0, \infty \rangle$, $x \in \langle 0, \infty \rangle$

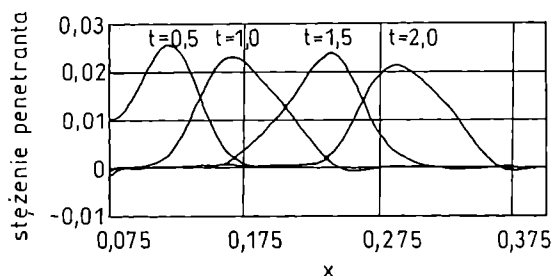
Takie uzmiennienie współczynnika dyfuzji (co jest zgodne z powszechnymi obserwacjami, że dyfuzja w polimerach elastycznych jest szybsza niż w szklistych) spowodowało (rys. 9 i 10) powstanie przed frontem wyraźnego prekursora frontu. Generowanie naprężeń wewnątrz polimeru należy zatem przypisać niewielkiej ilości penetranta, która dyfunduje do wnętrza, wypełnia wolne przestrzenie międzyłańcuchowe i w konsekwencji wywołuje powstanie frontu dyfuzyjnego.



Rys. 10. Profile naprężeń w warunkach jak na rys. 9
Fig. 10. Stress profiles under conditions of Fig. 9

Ruch frontu

Powstające naprężenia, wypychają cząsteczki penetranta w głąb polimeru, wywołują tym samym ruch całego frontu. Jak pokazują rys. 9 i 11, ruch prekursora



Rys. 11. Ruch prekursora frontu dyfuzyjnego — przykłady jego profili
Fig. 11. Illustrative profiles of movement of diffusive front precursor

T a b e l a 1. Masa i drugi moment (wariancja) profili stężenia prekursorów frontu przedstawionych na rys. 9 i 11

T a b l e 1. Mass and second moments (variance) of the front precursor concentration profiles as shown in Figs. 9 and 11

Próbka	Masa	Moment II rzędu profilu prekursora
Rys. 9, $t = 0,5$	3,22	0,027460
Rys. 9, $t = 1,0$	3,85	0,094396
Rys. 9, $t = 1,0$	4,14	0,189073
Rys. 11, $t = 0,5$	0,0534	$5,09 \cdot 10^{-1}$
Rys. 11, $t = 1,0$	0,0396	$6,04 \cdot 10^{-1}$
Rys. 11, $t = 1,5$	0,0409	$7,25 \cdot 10^{-1}$
Rys. 11, $t = 2,0$	0,0392	$10,79 \cdot 10^{-1}$

frontu jest jednostajny, dzięki czemu postępujący z nim front również porusza się ze stałą prędkością. Jednocześnie (tabela 1) można zauważyć, że masa prekursora jest niemal stała, natomiast wyraźnie zmienia się (rośnie) drugi moment rozkładu stężenia penetranta w

obszarze polimeru, w którym obecny jest prekursor frontu, choć zachowany zostaje gaussowski charakter rozkładu. Świadczy to o fakcie, że dyfuzja penetranta ma charakter fickowski, jego ruch ma zaś podobne źródło jak opisany już ruch frontu podczas dyfuzji w temperaturze niższej od temperatury zeszklenia.

WNIOSKI

Uwzględnienie oddziaływań w skali mikroskopowej w analizie problemów dyfuzji jest bardzo trudne. Należałoby je wyrazić za pomocą współczynnika korelacji między poszczególnymi ruchami błędzenia przypadkowego [jak w równaniu (5)]. Dało się to dotychczas zrealizować tylko w najprostszymi przypadkach prowadzących do dyfuzji hiperbolicznej [równanie (7)]. Istnieje jednak szeroka klasa procesów dyfuzyjnych, w których oddziaływania penetrant/penetrant i penetrant/ośrodek są uwzględnione na poziomie fenomenologicznym (relacja mikro \Leftrightarrow makro czeka na podjęcie). Zalicza się do nich dyfuzja wodoru pod wysokim ciśnieniem w membranach Pd/Pt oraz dyfuzja w polimerach szklanych. Obydwa te procesy można opisać za pomocą złożonych równań różniczkowo-całkowych (8) i (17). W obydwu przypadkach za wzajemne oddziaływania cząsteczek biorących udział w dyfuzji odpowiada człon całkowity. W pierwszym przypadku są to głównie naprężenia mechaniczne materiału wywołane ogromną ilością penetranta, w drugim zaś uważa się, że naprężenia można opisać za pomocą zależności współczynników procesu od stężenia (ewentualnie także od szybkości jego zmian), w przedziale jego umiarkowanych wartości.

Uwzględnienie naprężeń powstających w polimerach szklanych pozwoliło na sformułowanie modelu dyfuzji, który w znacznym stopniu pozwala wyjaśnić mechanizm tzw. II Przypadku dyfuzji. Należy podkreślić, że rozwiązania analityczne modelu są możliwe tylko w pewnych przypadkach [19, 23, 31], co daje ograniczoną możliwość analizy. Dużo pełniejszy obraz zjawiska można uzyskać na podstawie studiów numerycznych, z których wynika m.in., że:

— Istnieją dwa rodzaje frontu dyfuzyjnego, w zależności od tego, czy występuje przemiana fazowa z fazy szklanej w elastyczną, tzn. czy następuje istotna zmiana czasu relaksacji naprężeń:

a) brak przemiany — gradienty stężenia i naprężeń współdziałają, tworząc front, a naprężenia powstają za frontem (tj. w obszarze $x < x_f$, gdzie x_f oznacza położenie frontu);

b) z przemianą — naprężenia powstają za granicą faz, stanowiąc barierę dla penetranta i tworząc front (czyli pojawiają się przed frontem). Gradienty stężenia i naprężenia działają przeciwnie.

— Uwzględnienie różnic w wartości współczynnika dyfuzji oraz funkcji relaksacji naprężeń w poszczególnych fazach powoduje pojawienie się prekursora frontu.

— Istnienie prekursora pozwala na wytłumaczenie obecności naprężeń przed frontem. Można jego rolę rozumieć jako wypełnianie przestrzeni międzylańcuchowych polimeru. Cząsteczki penetranta tworzące prekursor są uwalniane, a następnie wpychane dalej w głąb materiału polimerowego.

— Prekursor frontu posuwa się ruchem jednostajnym zgodnie z pierwszą wersją II Przypadku dyfuzji (dyfuzja w temperaturze niższej od temperatury zeszklenia). Kontroluje on szybkość przesuwania się frontu, pozwalając na jego liniowe przesuwanie się (co wykorzystuje się m.in. w kontrolowanym uwalnianiu leków [34]).

— Wymiary prekursora, kształt jego profilu oraz szybkość poruszenia mogą być wykorzystane w badaniach strukturalnych materiału polimerowego.

Niniejsza praca była wykonana w ramach badań statutowych i finansowana z tematu BK-203/RCh4/2000.

LITERATURA

1. Crank J.: „The Mathematics of Diffusion”, II wyd., Clarendon Press, Oxford 1975.
2. Hobler T.: „Dyfuzyjny ruch masy i absorberzy”, WNT, Warszawa 1976.
3. Cussler E. L.: „Multicomponent Diffusion”, Elsevier, Amsterdam — Oxford — Nowy Jork 1976.
4. Cannon J. R.: „The One-dimensional Heat Equation”, Addison-Wesley Publ. Company, Reading, Massachusetts, Londyn — Sydney — Tokio 1984.
5. Lin C. C., Segel L. A.: „Mathematics Applied to Deterministic Problems in the Natural Sciences”, SIAM, Philadelphia 1995.
6. Zandauer E.: „PDEs of Applied Mathematics”, J. Wiley and Sons, N.Y., Brisbane, Toronto 1983.
7. van Kampen N. G.: „Stochastic Processes in Physics and Chemistry”, North-Holland, Amsterdam — Oxford — Nowy Jork — Tokio 1987.
8. Grzywna Z. J., Łuczka J.: *Acta Pharm. Jugosl.* 1991, **41**, 327.
9. Grzywna Z. J., Muller C.: Institute of Mathematics and Statistics Preprint Ser. Rochester 1991, Nr 2.
10. Lewis F. A., Tong X. Q., Baranowski B.: *Int. J. Hydrogen Energy* 1988, **13**, 439.
11. Lewis F. A., Baranowski B., Kandasamy K.: *J. Less-common Metals* 1981, **27**, 134.
12. Thomas N., Windle A. H.: *Polymer* 1982, **23**, 529.
13. Petropoulos J. H.: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 1984, **22**, 183.
14. Hayes C., Cohen D. S.: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 1992, **30**, 145.
15. Simon A. M., Grzywna Z. J.: *Acta Metall. Mater.* 1992, **40**, 3465.
16. „Diffusion in Polymers” (red. Crank J., Park G. S.), Academic Press, Londyn 1968.
17. Grzywna Z. J., Simon A. M.: *Polish J. Chem.* 1994, **68**, 831.
18. Grzywna Z. J., Podkówka J.: *J. Membrane Sci.* 1981, **8**, 23.
19. Cohen D. S.: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 1984, **22**, 1001.
20. Bartczak Z., Gałęski A., Argon A. S., Cohen R. E.: *Polymer* 1996, **37**, 2113.
21. Nealey P. F., Cohen R. E., Argon A. S.: *Polymer* 1995, **36**, 3687.
22. Alfrey T., Gurney E. F., Lloyd W. G.: *J. Polym. Sci., Part C* 1966, **12**, 249.
23. Edwards D. A.: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 1996, **34**, 981.
24. Masaro L., Zhu X. X.: *Prog. Polym. Sci.* 1999, **24**, 731.
25. Thomas N., Windle A. H.: *Polymer* 1978, **19**, 255.
26. Drake P. A., Bohn P. W.: *Anal. Chem.* 1994, **66**, 79.
27. Perry K. L., McDonald P. J., Randall E. W., Zick K.: *Polymer* 1994, **35**, 2744.
28. Lane D. M., McDonald P. J.: *Polymer* 1997, **38**, 2329.
29. Drake P. A., Bohn P. W.: *Anal. Chem.* 1995, **67**, 1766.
30. Cohen D. S., White A. B. Jr.: *SIAM J. Appl. Math.* 1991, **51**, 472.
31. Cox R. W., Cohen D. S.: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 1989, **27**, 589.
32. Witelski T.: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 1996, **34**, 141.
33. Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., Vetterling W. T.: „Numerical Recipes in Pascal”, Cambridge Univ. Press 1989.
34. Cohen D. S., Erneux T.: *SIAM J. Appl. Math.* 1988, **48**, 1451.