

УДК 541.64:532.72:536.7

## ОПИСАНИЕ ДИФФУЗИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ РАСШИРЕННОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ<sup>1</sup>

© 1998 г. С. Л. Соболев, Ю. М. Михайлов

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 07.04.97 г.  
Принята в печать 30.09.97 г.

Рассмотрена возможность описания массопереноса низкомолекулярных веществ в полимерных стеклах, сопровождающегося различными кинетическими отклонениями от фиксовой диффузии, с помощью методов расширенной необратимой термодинамики. При этом в число переменных, определяющих неравновесное состояние, включаются диффузионный поток и тензор вязких напряжений. Получена и проанализирована математическая модель, учитывающая как перекрестные эффекты между диффузией и вязкоупругими напряжениями, так и релаксацию системы к локальному равновесию. При соизмеримых временных и пространственных масштабах массопереноса и нелокальности такая модель приводит к появлению волнового фронта на профиле концентраций, который распространяется с постоянной скоростью. Это характерно, в частности, для диффузионной кинетики типа II (Case II).

Аномальному массопереносу низкомолекулярных веществ в полимерных стеклах посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Многочисленные исследования показали, что кинетика массопереноса зависит от температуры, природы полимерной среды и низкомолекулярного вещества, геометрических размеров образца, других условий проведения эксперимента и т.д. [1–5]. Среди известных аномальных случаев массопереноса описаны такие, при которых процесс характеризуется ступенчатым распределением концентрации диффузанта и кинетикой распространения диффузионного фронта по закону  $t^n$ , где  $t$  – время, а  $1/2 < n \leq 1$ . При  $n = 1$  процесс определяется как диффузия типа II (Case II) [1]. Например, для наиболее подробно изученной системы ПММА–спирты было установлено [2–5], что ниже температуры стеклования полимера на ~50 К показатель степени  $n$  увеличивается от 1/2 до 1 [3]. В этом температурном интервале происходит смена диффузионной кинетики на кинетику, лимитируемую релаксационными процессами.

Среди возможных причин, объясняющих различные виды аномального массопереноса в полимерных стеклах в том числе и диффузию указанного типа (Case II) наиболее распространено пред-

положение об определяющем влиянии на массоперенос механических напряжений, возникающих при набухании стеклообразного образца.

Попытки феноменологического описания массопереноса в стеклообразных полимерах, в том числе и с учетом напряжений, действующих в диффузионных зонах, неоднократно предпринимались различными авторами [6–13]. Так, в работе [6] выражение для потока диффузанта  $J$ , записывают в виде

$$J = -L_{11} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x} - \frac{1}{c} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где  $L_{11}$  – кинетический коэффициент,  $\sigma$  – напряжения, действующие в направлении оси  $x$ ,  $c$  – концентрация,  $\mu_1$  – химический потенциал диффузанта.

В некоторых работах принимали, что напряжения пропорциональны общей концентрации диффузанта [1, 6, 9]. В более совершенных феноменологических моделях массопереноса в стеклах учитывали распределение напряжений в пределах диффузионной зоны [10–12]. Влиянием напряжений объясняется и явление так называемой восходящей диффузии [14], при которой вещество перемещается из области с меньшей в область с большей концентрацией. Подобная ситуация, по-видимому, возникает, когда вклад напряжений в движущую силу процесса, обусловленную градиентом концентрации по величине превосходит

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32487а).

ее, а по знаку противоположен. Попытки создания математических моделей, учитывающих вклад конвективного переноса, возникающего при образовании резкой движущейся границы между набухшей областью полимера и стеклообразным ядром образца были предприняты в работах [15, 16]. Аналогичным образом в работе [17] рассматривали задачу, когда направление приложенной к образцу силы совпадало с направлением диффузии.

В одной из последних теоретических работ по рассматриваемой проблеме [13] было постулировано следующее выражение для потока массы:

$$\begin{aligned} J = & - \sum_{n=1}^{\infty} D_n(c) \nabla \int_{\Omega} \int_{-\infty}^t F_n[c(x', t')] \times \\ & \times G_n[x - x', t - t', c(x', t')] dt' dx' \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $D_n$  – тензор второго порядка;  $F_n$  – дифференциальный оператор, который моделирует зависимость  $J$  от различных динамических процессов;  $G_n$  – нелинейное ядро, учитывающие нелокальные (наследственные) эффекты. Однако для математического анализа процесса диффузии использовался частный случай выражения (2)

$$J = -D(c)\nabla c - E(c)\nabla\sigma, \quad (3)$$

где  $\sigma$  – тензор напряжений,  $E(c)$  – коэффициент. Выполненные [13] оценки показали, что в определенном диапазоне значений параметров задачи уравнение (3) описывает движение диффузионного фронта с постоянной скоростью (Case II).

Существующие феноменологические модели диффузии в стеклообразных полимерных материалах, как следует из работ [6–13], удовлетворительно описывают аномальные эффекты в определенных диапазонах изменения параметров. Однако некоторые из этих моделей не всегда достаточно физически обоснованы и имеют ограниченную область применения. Так, при наложении на массоперенос сопутствующих процессов, в частности процессов возникновения и релаксации напряжений, приближение локально равновесия, на который опирается классическая теория процессов массопереноса и большинство из рассмотренных выше моделей, становится не всегда корректным. В этой связи представляют интерес выполнить теоретический анализ процессов переноса в стеклообразных полимерных материалах с позиций расширенной необратимой термодинамики, являющейся одной из наиболее развитых и последовательных современных термодинамических теорий, не опирающихся на принцип локального термодинамического равновесия [18–20]. Чтобы описать состояние системы вдали от термодинамического равновесия, расширенная нео-

братимая термодинамика использует в качестве независимых переменных диссипативные потоки. Если принять, что теплоперенос в системе отсутствует, то, согласно расширенной необратимой термодинамике, локально-неравновесная энтропия системы  $S$  зависит не только от классических переменных, а именно, от внутренней энергии  $u$  и удельного объема  $V$ , но и от диффузионного потока массы  $J$  и тензора вязкого давления  $P^v$

$$S = S(u, V, J, P^v) \quad (4)$$

Локально неравновесная энтропия (4) обладает такими же свойствами, что и классическая локально равновесная энтропия [18], т.е. она является аддитивной, выпуклой функцией, причем скорость производства энтропии всегда положительна. Эти свойства локально-неравновесной энтропии приводят к следующим эволюционным уравнениям для диссипативных потоков [18]

$$\tau_1 \frac{\partial J}{\partial t} = -(J + D\nabla c) + \beta'' D_\mu T \nabla \overset{0}{P^v} + \beta' D_\mu T \nabla p^v \quad (5)$$

$$\tau_0 \frac{\partial p^v}{\partial t} = -(p^v + \zeta \nabla v) + \beta' T \zeta \nabla J \quad (6)$$

$$\tau_2 \frac{\partial \overset{0}{P^v}}{\partial t} = -(\overset{0}{P^v} + 2\eta \overset{0}{V}) + 2\beta'' T \eta (\nabla J)^s, \quad (7)$$

где  $\tau_1$ ,  $\tau_0$  и  $\tau_2$  – времена релаксации  $J$ ,  $P^v$  и  $\overset{0}{P^v}$  соответственно;  $P^v = \frac{1}{3} \text{tr } P^v$ ;  $\overset{0}{P^v} = P^v - P^v \delta$  ( $\delta$  – единичный тензор);  $D$  – коэффициент диффузии;  $c$  – концентрация;  $\beta'$  и  $\beta''$  – константы, отражающие перекрестные эффекты;  $D_\mu = D(\partial \mu / \partial c)^{-1}$  ( $\mu$  – химический потенциал);  $T$  – температура;  $\zeta$  – объемная вязкость;  $\eta$  – сдвиговая вязкость;  $v$  – скорость;  $\overset{0}{V}$  – симметрическая часть тензора растяжений со следом, равным нулю;  $(\nabla J)^s$  – симметрическая часть тензора  $\nabla J$  со следом, равным нулю. Выражения (5)–(7) учитывают как процессы релаксации к локальному равновесию диссипативных потоков с характерными временами  $\tau_1$ ,  $\tau_0$  и  $\tau_2$ , так и перекрестные эффекты, т.е. влияние вязкоупругих напряжений на диффузионный поток и наоборот. Заметим, что уравнение (5) включает в себя частные случаи полученных ранее выражений (1) и (3) и имеет структуру, аналогичную интегральному соотношению (2), постулированному в работе [13].

При  $\tau_1 = \tau_0 = \tau_2 = 0$  и  $\beta' = \beta'' = 0$ , т.е. при отсутствии релаксационных и перекрестных эффектов, выражения выражений (5)–(7) сводятся к

классическим законам Фика и Навье–Стока. В общем случае эволюционные уравнения для диссипативных потоков могут содержать как нелинейные члены, так и члены более высокого порядка, по сравнению с уравнениями (5)–(7). При необходимости такие дополнения могут быть сделаны, однако для качественного описания аномальной диффузии в полимерных материалах точности уравнений (5)–(7) вполне достаточно. Следуя работе [18], будем предполагать, что градиенты скорости малы и  $P^v = 0$ ,  $\tau_0 = \tau_2$ ,  $\beta' = \beta'' = \beta$ . Тогда в одномерном случае в качестве переменных остаются только  $c$ ,  $J_x$  и  $P_{xx}^v$ , которые подчиняются эволюционным уравнениям

$$\tau_1 \frac{\partial J_x}{\partial t} + J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \beta D_\mu T \frac{\partial P_{xx}^v}{\partial x} \quad (8)$$

$$\tau_2 \frac{\partial P_{xx}^v}{\partial t} + P_{xx}^v = T \beta \eta_e \frac{\partial J_x}{\partial x}, \quad (9)$$

где  $\eta_e = 4\eta/3 + \zeta$ . Выражения (8) и (9), хотя и более простые, чем (5)–(7), однако учитывают как релаксационные, так и перекрестные эффекты – соответственно первые члены в их левых частях и последние члены в их правых частях. Эти эффекты и приводят к аномальной диффузии, когда процесс массопереноса в полимерных материалах отличается от классической диффузии, подчиняющейся закону Фика.

Рассмотрим сначала частный случай уравнений (8) и (9), предполагающий, что система находится в локальном равновесии, т.е.  $\tau_1 = \tau_2 = 0$ . В этом случае из соотношений (8) и (9) следует, что

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \beta D_\mu T \frac{\partial P_{xx}^v}{\partial x} \quad (10)$$

$$P_{xx}^v = T \beta \eta_e \frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (11)$$

Подставляя выражение (11) в формулу (10) получим

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \beta^2 T^2 \eta_e D_\mu \frac{\partial^2 J_x}{\partial x^2} \quad (12)$$

Выражение (12) представляет собой модифицированный закон Фика, учитывающий влияние вязкоупругих напряжений на процесс массопереноса. Вязкоупругие напряжения приводят к появлению дополнительного члена  $\partial^2 J_x / \partial x^2$  в модифицированном законе Фика (12). Этот член отражает пространственную нелокальность процесса

массопереноса в полимерных материалах, когда поток массы  $J_x$  и градиенты концентрации  $\partial c / \partial x$  связаны между собой не в одной пространственной точке с координатой  $x$ , как в классическом законе Фика, а в некоторой окрестности этой точки с характерным размером  $l = \beta T (D_\mu \eta_e)^{1/2}$ . Модифицированный закон Фика (12) и закон сохранения массы

$$\rho \frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (13)$$

приводят к неклассическому уравнению диффузии

$$\rho \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + l^2 \rho \frac{\partial^3 c}{\partial t \partial x^2} \quad (14)$$

Таким образом, перекрестные эффекты, т.е. взаимовлияние массопереноса и вязкоупругих напряжений, обусловливают пространственную нелокальность процесса диффузии, отражаемую дополнительным членом  $\partial^3 c / \partial t \partial x^2$  в уравнении (14). Если характерный макромасштаб процесса массопереноса  $L$  много больше характерного масштаба нелокальности  $l$ , т.е.  $L \gg l$ , то уравнение (14) редуцируется к классическому уравнению диффузии, и нелокальными эффектами можно пренебречь. Если  $L \sim l$ , то нелокальные эффекты, по-видимому, будут играть более существенную роль, приводя к возможному аномальному течению процесса.

Выше было рассмотрено влияние перекрестных эффектов на процесс массопереноса. Однако очевидно, что более заметную роль релаксация вязкоупругих напряжений играет в полимерных стеклах. Пренебрегая релаксацией потока массы ( $\tau_1 = 0$ ) и учитывая только релаксацию вязкоупругих напряжений ( $\tau_2 > 0$ ), из выражений (8) и (9) получим

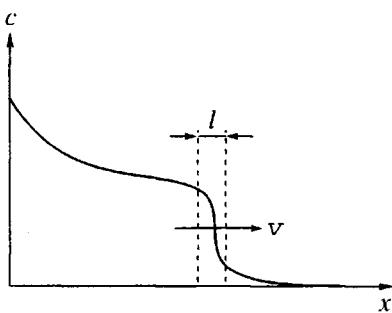
$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} + \beta D_\mu T \frac{\partial P_{xx}^v}{\partial x} \quad (15)$$

$$P_{xx}^v + \tau_2 \frac{\partial P_{xx}^v}{\partial t} = T \beta \eta_e \frac{\partial J_x}{\partial x} \quad (16)$$

Исключая из уравнений (15) и (16) тензор вязкоупругих напряжений  $P_{xx}^v$ , получим новый вариант модифицированного закона Фика

$$J_x + \tau_2 \frac{\partial J_x}{\partial t} = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \tau_2 D \frac{\partial^2 c}{\partial t \partial x} + l^2 \frac{\partial^2 J_x}{\partial x^2} \quad (17)$$

Модифицированный закон Фика (17) учитывает как перекрестные эффекты, так и релаксацию



Зависимость концентрации  $c(x)$  в полубесконечном пространстве  $x > 0$ , полученная из решения уравнения (18) при  $t_0 \sim \tau_2$  и  $L \sim l$ .

вязкоупругих напряжений. Наличие релаксационных процессов приводит к временной нелокальности, отражающейся в появлении дополнительных членов  $\partial J_x / \partial t$  и  $\partial^2 c / \partial t \partial x$  в выражении (17). Если характерное время процесса массопереноса  $t_0 \ll \tau_2$ , то релаксационными эффектами можно пренебречь. Если  $t_0 \sim \tau_2$ , то релаксационные эффекты, как и перекрестные, играют существенную роль в процессе массопереноса. Следует заметить, что с течением времени соотношение между характерными масштабами процесса массопереноса и характерными масштабами нелокальности  $l, \tau_2$  могут изменяться. Это в свою очередь приводит к изменению роли, которую играли релаксационные и перекрестные эффекты в процессе диффузии, меняя тем самым характер течения процесса.

Из выражения (17) и закона сохранения массы (13) следует уравнение диффузии

$$\rho \frac{\partial c}{\partial t} + \tau_2 \rho \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + (l^2 \rho + \tau_2 D) \frac{\partial^3 c}{\partial t \partial x^2} \quad (18)$$

Уравнение переноса (18), как и соответствующий модифицированный закон Фика (17), нелокально как во времени, так и в пространстве. Эта нелокальность, обусловленная релаксационными и перекрестными эффектами, и приводит к аномальному течению процесса диффузии. При  $L \gg l$  и  $t_0 \gg \tau_2$  нелокальные эффекты исчезают, и уравнение (18) сводится к классическому уравнению диффузии, соответствующему закону Фика.

Следует заметить, что уравнение переноса аналогичного типа, т.е. содержащее дополнительные производные  $\partial^2 / \partial t^2$  и  $\partial^3 / \partial t \partial x^2$ , было получено в расширенной необратимой термодинамике при введении потоков высшего порядка [18, 20]. Для случая массопереноса в полимерных материалах уравнение аналогичного вида следует из зависимости потока массы от вязкоупругих напряже-

ний [13], которая принималась как исходный постулат.

Уравнение типа (18) было получено также в работе [21] при описании теплопереноса в системах с тепловой памятью. Его решение, объясняющее распределение концентрации  $c(x)$  в полу бесконечном пространстве при  $c = \text{const}$  на его границе  $x = 0$  в случае постоянных параметров системы, представлено на рисунке. Профиль концентрации  $c(x)$  существенно отличается от классического. Нелокальный характер процесса переноса, связанный с вязкоупругими напряжениями и перекрестными эффектами, при  $t_0 \sim \tau_2$  и  $L \sim l$  приводит к появлению на профиле концентраций волнового фронта, который распространяется в глубь образца со скоростью  $v \sim (D/\tau_2)^{1/2}$ . При этом по мере продвижения фронта его ширина увеличивается пропорционально  $t^{1/2}$ . Можно видеть, что решение уравнения (18) демонстрирует принципиальную возможность аномальных эффектов в процессе массопереноса, при которых наблюдается волновой диффузионный фронт, распространяющийся с постоянной скоростью.

В заключение следует отметить, что расширенная необратимая термодинамика, позволяющая описывать состояние системы вдали от локального термодинамического равновесия и использующая в качестве дополнительных независимых переменных диссипативные потоки, является удобным инструментом для анализа аномальных эффектов при диффузии низкомолекулярных веществ в стеклообразных полимерных материалах. В настоящей работе были рассмотрены эволюционные уравнения для диссипативных потоков и следующие из них уравнения массопереноса в линейном приближении и с учетом релаксационных членов только первого порядка. Фундаментальный характер формализма расширенной необратимой термодинамики позволяет в принципе учсть как нелинейные члены, так и релаксационные члены более высокого порядка.

Решение уравнения (18), демонстрирующее аномальную диффузию (рисунок), было получено в приближении постоянных параметров системы. Вместе с тем в полимерных системах коэффициент диффузии [11, 22, 23] и время релаксации вязкоупругих напряжений [24] в сильной степени зависят от концентрации и резко изменяются при расстекловывании системы. Очевидно, что этот эффект должен быть учтен при более детальном описании массопереноса в полимерных материалах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Alfrey T.Jr., Gurnee E.F., Lloyd W.O. // J. Polym. Sci. C. 1966. № 12. P. 249.

2. Hopfenberg H.B., Nikolais L., Drioli E. // Polymer. 1976. V. 17. № 3. P. 195.
3. Nikolais L.N., Drioli E., Hopfenberg H.B., Caricati G. // J. Membr. Sci. 1978. V. 3. № 2–4. P. 231.
4. Encore D.J., Hopfenberg H.B., Stannet V.T. // Polymer. 1977. V. 18. № 8. P. 793.
5. Thomas N.L., Windle A.M. // Polymer. 1982. V. 23. P. 529.
6. Frisch H.L., Wang T.T., Kwei T.K. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 5. P. 879.
7. Peterlin A. // Makromol. Chem. 1969. B. 124. S. 136.
8. Wu J.C., Peppas N.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. P. 1503.
9. Ware R.A., Cohen C. // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. № 5. P. 717.
10. Petropoulos J.H., Roussis P.P. // J. Membr. Sci. 1978. V. 3. № 2–4. P. 343.
11. Petropoulos J.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 2. P. 183.
12. Sanapoulov M., Roussis P., Petropoulos J.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 7. P. 993.
13. Edwards D.A., Cohen D.S. // SIAM J. Appl. Math. 1995. V. 55. № 3. P. 662.
14. Gorsky W.L. // Sow. Phys. 1955. V. 8. P. 457.
15. Crank J. // J. Polym. Sci. 1953. V. 11. P. 151.
16. Sarti G., Gostoli C., Ricioli G., Carbonelli R.G. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 2. P. 3627.
17. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. С. 122.
18. Jou D., Casas-Vazquez J., Lebon G. Extended Irreversible Thermodynamics. Berlin: Springer, 1996.
19. Jou D., Casas-Vazquez J., Lebon G. // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1996. V. 21. № 2. P. 103.
20. Nettleton R.E., Sobolev S.L. // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1995. V. 20. № 3. P. 205.
21. Joseph D.D., Preziosi L. // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61. № 1. P. 41.
22. Mikhailov Ju. M., Ganina L.V., Chalykh A.Ye. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 32. № 11. P. 1799.
23. Михайлов Ю.М., Ганина Л.В., Курмаз С.В., Рощупкин В.П., Смирнов В.С., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 127.
24. Taylor R.B., Tobolsky A.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. V. 8. № 4. P. 1563.

## Diffusion of Low-Molecular-Weight Substances in Glassy Polymers Described on the Basis of Extended Nonequilibrium Thermodynamics

S. L. Sobolev and Yu. M. Mikhailov

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—Diffusion transfer of low-molecular-weight substances in polymer glasses, accompanied by various deviations of the process from Fick's diffusion kinetics, is described by methods of extended nonequilibrium thermodynamics. Variables determining the non-equilibrium state include the diffusion flux and the tensor of viscous stresses. A mathematical model taking into account both the cross effects between diffusion and viscoelastic stresses and the relaxation of the system to local equilibrium is formulated and analyzed. For the comparable temporal and spatial scales of the mass transfer and nonlocality in the system, this model leads to a concentration profile with a wave front propagating at a constant velocity. This pattern is characteristic, for example, of a diffusion kinetics in the so-called Case II.