

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДИФФУЗИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

И.П.Романовский, И.Н.Бекман

(Кафедра радиохимии и химической технологии)

В настоящее время хорошо известно, что твердые тела обладают сложной структурой, характеризующейся наличием равновесных дефектов – вакансий, междоузлия, и целого ряда неравновесных – дислокации, границы зерен, включения инородных фаз и т.д. Особенно сложна структура кристаллических полимеров, поскольку к перечисленным дефектам добавляется вторичная структура – упаковка полимерных цепей, и третичная – сферолиты. Поэтому перед исследователями, изучающими массоперенос в кристаллических полимерах, ставится задача выработки обобщенной теории с учетом особенностей конкретного морфологического строения полимера. Ряд работ в этом направлении уже сделан, однако выдвинутые теории имеют существенные недостатки: они оперируют интегральными характеристиками диффузионного процесса, не рассматривают локальные концентрации и потоки диффузанта в связи с конкретной топологией материала.

Цель работы – разработка простых алгоритмов для моделирования кинетики диффузии газов в неоднородных (главным образом дефектных) твердых телах, создание программ и проверка их на простых модельных ситуациях: метод проницаемости, метод сорбции, импульсный вариант метода проницаемости. Предложенная методика применена для описания диффузии низкомолекулярных веществ в кристаллических полимерах.

Мы выбрали статистический подход, который основан на представлении о том, что диффузия есть процесс случайного блуждания атомов в поле химического потенциала. Рассмотрим одномерный вариант. Пусть атомы диффузанта каким-то образом распределены по энергетическим «ямам». В данной работе «яма» – это образ диффузионного места, безотносительно к тому, что представляет собой диффузионное место физически: междоузлие, вакансию, границу раздела фаз и т.п. (рис.1).

Тогда можно ввести вероятность $p_0=f(\Delta E_{01})$ того, что атом в момент времени $t=t_0$ перейдет из положения x_0 в положение x_1 . Если в момент времени $t=0$ в положении x_0 находилось N_0 атомов, а в положении x_1 – N_1 атомов, то в момент времени $t_1=t_0+\Delta t$ из положения x_0 в положение x_1 перейдет $N_{01}=p_0N_0$ атомов, в обратном направлении $N_{10}=p_1N_1$ атомов. Таким образом, суммарный поток j в случае равенства $p_0=p_1=p$ можно выразить:

$$J=N_{01}-N_{10}=p(N_0-N_1)=-p(N_1-N_0)=-p\Delta N \quad (1)$$

Сравнивая (1) с законом Фика для одномерной диффузии:

$$j = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (2)$$

можем считать, что p – это аналог коэффициента диффузии. Продолжая аналогию дальше, определим вид функциональной зависимости $p(\Delta E)$. Мы выбрали аррениусовскую зависимость, поскольку ей подчиняется коэффициент диффузии:

$$p = p_0 e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \Leftrightarrow D = D_0 e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (3)$$

Теперь введем понятие «коэффициент растворимости». Рассмотрим равновесие в системе. Тогда потоки

$$N_{01} = p_0 e^{-\frac{E_{00}-E_1}{RT}} N_0; \quad N_{10} = p_0 e^{-\frac{E_{01}-E_1}{RT}} N_1 \quad (4)$$

причем $N_{01}=N_{10}$, отсюда

$$e^{-\frac{E_{00}}{RT}} N_0 = e^{-\frac{E_{01}}{RT}} N_1 \Rightarrow \frac{N_0}{N_1} = e^{-\frac{E_{00}}{RT}} e^{\frac{E_{01}}{RT}} \quad (5)$$

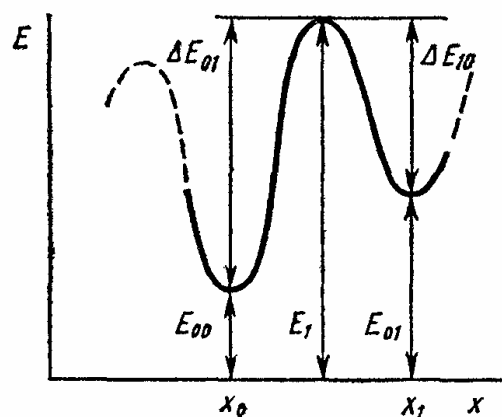


Рис.1. Энергетическая диаграмма одномерной диффузии

Поскольку известно, что

$$N_0/N_1 = \Gamma_0/\Gamma_1$$

где Γ – константа растворимости, то величина $e^{-E_0/RT}$ является аналогом константы растворимости, а величины E_0 и ΔE соответствуют теплоте растворения и энергии активации диффузии.

$$N_{01} = p_0 e^{\frac{E_{00} - E_1}{RT}} N_0$$

Таким образом, задаваясь различными комбинациями E_0 и ΔE , мы можем пройти весь спектр диффузионных состояний и, следовательно, весь спектр физических вакансий.

В соответствии с изложенными принципами мы составили алгоритм моделирования двумерной кинетики диффузии в гетерогенных твердых телах в рамках статистического подхода. Для этого брали матрицу размером не более 50x50, каждый элемент которой соответствовал степени заполнения диффузионного состояния, с равными расстояниями между элементами и координационным числом, равным 4. Принималось, что диффузионное состояние имеет неограниченную емкость и что молекулы диффузанта не взаимодействуют друг с другом. Затем составляли двумерное уравнение массопереноса с постоянными коэффициентами вида (3), которое решали методом Монте-Карло с постоянным шагом по времени.

Данный алгоритм был реализован в программе MONTEK на языке ФОРТРАН на ЭВМ БЭСМ-6. Основными преимуществами программы следует считать устойчивость алгоритма, а также удобный и наглядный ввод матрицы диффузионных состояний. Матрицу вводили как поле дескрипторов, в котором каждому дескриптеру ставилось в соответствие определенное положение. Программа позволяет проводить расчеты нестационарных концентрационных профилей и кинетических кривых двумерного переноса в гетерогенных средах при различных граничных и начальных условиях, при наличии постоянных источников и стоков для произвольной матрицы диффузионных состояний. Для увеличения размерности задачи мы использовали принцип «зеркального отражения», суть которого заключается в том, что с двух сторон исходной матрицы к ней подстраивались точно такие же. При расчете проводили контроль за суммарными потоками через поверхности образцов, за распределением концентрации внутри образца и за локальными потоками вдоль поверхности.

Для проверки, мы прежде всего рассчитали кинетические кривые для тех задач, у которых есть строгое феноменологическое решение. В качестве тестовых были получены кривые «прорыва» и «откачки» в методе проницаемости, кривые сорбции и десорбции, импульсного варианта проницаемости для гомогенной среды, которые потом проверяли на совпадение формы кривой с помощью стандартной программы нелинейного МНК. Проверка показала хорошее совпадение рассчитанных кривых с теоретическими. Кроме того, мы нашли зависимость интегральных характеристик диффузионного процесса Γ и D от «глубины» диффузионного состояния E_0 и величины барьера ΔE . Строгая линейность $\ln D$ от ΔE и $\ln \Gamma$ от E_0 свидетельствует о точном выполнении постулированной зависимости (3) и (5). Исходя из комплексной проверки, мы сделали вывод о применимости разработанного алгоритма к описанию кинетики диффузии в твердых телах.

В качестве интересной прикладной задачи мы рассмотрели диффузию газов в кристаллических и наполненных полимерных телах. Из литературных данных известно, что с ростом степени кристалличности, Φ_2 , коэффициент диффузии и растворимость газа падают. Можно было бы ожидать, что при больших Φ_2 поток диффузанта снизится до минимума, однако показано [1], что коэффициент диффузии может возрастать при больших степенях кристалличности.

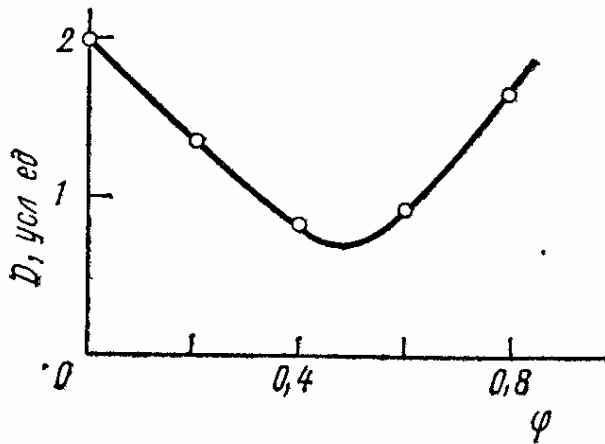
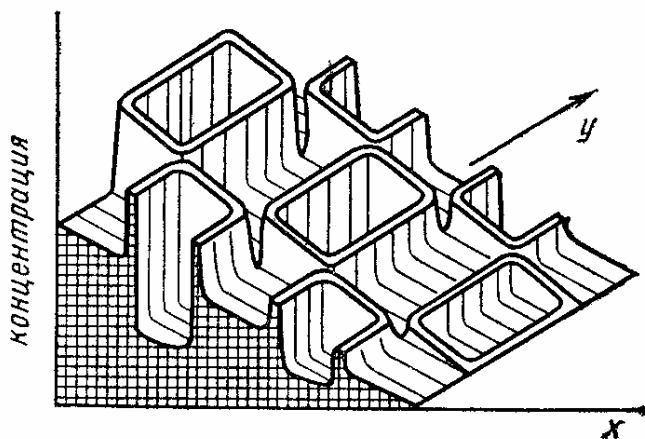


Рис.2. Зависимость коэффициента диффузии от степени кристалличности. Модельный расчет.

Это означает, что двухфазная модель строения кристаллических полимеров – распределение непроницаемых кристаллитов в аморфном полимере – является неадекватной. Нам представляется, что упомянутые аномалии могут быть описаны в рамках «трехфазной» модели строения полимеров. Согласно этой модели весь полимер рассматривается как слабоупорядоченный рентгеноаморфный материал, обладающий сравнительно высокими значениями D и Γ . В нем распределены кристаллиты, области с высокой степенью упорядоченности, которые характеризуются малыми значениями D и Γ . В отличие от двухфазной модели строения кристаллических полимеров мы считаем, что между рентгеноаморфной и кристаллической фазами находится тонкая прослойка полимерного материала, для которой характерно полное отсутствие какой-либо упорядоченности, поскольку она составлена из напряженных цепей, связывающих рентгеноаморфную и кристаллическую фазы, и хаотично расположенных концов цепей, вытесненных из кристаллита. Эту область мы называли истинно аморфной. Очевидно, что в истинно аморфной области коэффициенты диффузии и растворимости будут в несколько раз выше, чем для рентгеноаморфной фазы, однако поскольку содержание истинно аморфной фазы незначительно, то и вклад ее в суммарный диффузионный поток при малых степенях кристалличности будет мал, но должен существенно возрастать при больших Φ_2 .

Для моделирования мы представили рассмотренную модель в терминах диффузионных состояний, а затем, зафиксировав выбор ΔE и E_0 для трех указанных фаз, увеличивали степень заполнения полимера кристаллитами. Из кинетических кривых «прорыва» в методе проницаемости рассчитывали эффективный коэффициент диффузии, зависимость которого от степени кристалличности представлена на **рис.2**. Очевидно, что при возникновении



диффузионных путей по истинно аморфной фазе (при выбранном нами размере кристаллитов $\Phi_2=0,5$) проницаемость полимерной пластины начинает возрастать. Растет также и коэффициент диффузии. Из распределения концентрации (**рис.3**) видно, что при высоких степенях кристалличности истинно аморфная фаза вносит основной вклад в диффузионный процесс.

Рис.4. Распределение концентраций в кристаллическом полимерном образце ($\Phi_2=0,5$) при проницаемости (стационар).

Таким образом, нами предложен удобный алгоритм моделирования кинетики диффузии в гетерогенных полимерных системах, основанный на статистическом подходе. Алгоритм реализован в программе на языке ФОРТРАН, которая была проверена для задач, имеющих точное аналитическое решение. Проверка показала хорошее согласие рассчитанных и теоретических величин. На основе выдвинутой нами «трехфазной» теории строения кристаллических полимеров был проведен расчет зависимости D от Φ_2 , которая качественно совпала с имеющимися данными.

Литература.

1. Чалых А.Е., Пучков Н.И., Орлова С.П., Щипачева Н.А.//ВМС. 1979.21А.С.1355