



ZASTOSOWANIE ANALIZY FRAKTALNEJ W OPISIE STRUKTURY, MORFOLOGII I TRANSPORTU MASY PRZEZ MEMBRANY POLIMEROWE

MONIKA KRASOWSKA, ANNA STRZELEWICZ I GABRIELA DUDEK

STRESZCZENIE. Analiza fraktalna może stanowić podstawę ilościowego opisu struktury i morfologii materiałów polimerowych. Polega ona na wyznaczeniu wymiaru fraktalnego i uogólnionego wymiaru fraktalnego zbiorów wykazujących samopodobieństwo. Wyznaczone parametry mogą posłużyć do różnicowania struktury i morfologii materiałów polimerowych oraz opisu transportu na ich strukturze. Wyznaczenie wzajemnych relacji między morfologią, a własnościami transportowymi membrany pozwoli na projektowanie membran o pożądanych własnościach separacyjnych.

1. WSTĘP

Separacja membranowa jest stosunkowo prostą metodą rozdzielania gazów, a na jej powszechne stosowanie wpływa niski koszt, małe zużycie energii, wytrzymałość mechaniczna i stabilność termiczna stosowanych membran, ich dobre własności separacyjne oraz brak konieczności regeneracji [21]. Każdy gaz ma charakterystyczną zdolność przenikania, która jest funkcją jego zdolności do rozpuszczania i dyfuzji w membranie. Do rozdzielania gazów stosuje się membrany o różnej strukturze, co wpływa na mechanizm rozdziału mieszaniny. W przypadku membran porowatych mechanizm rozdziału opisuje efekt Knudsena polegający na dominacji zderzeń gaz/ściana. W membranach ultramikroporowatych rozdzielanie zachodzi na podstawie różnicy dyfuzji różnej wielkości cząsteczek i efektów adsorpcyjnych. W przypadku membran nieporowatych o przebiegu transportu masy decyduje mechanizm rozpuszczalnościowo-dyfuzyjny [19, 27]. Membrany traktuje się więc jako porowate lub rozpuszczalnościowo-dyfuzyjne (membrany *lite*). W praktyce obydwa mechanizmy transportu mogą przebiegać równolegle. Dobór odpowiedniej membrany dla danego procesu rozdzielania dokonywany jest na podstawie ogólnej klasyfikacji membran, w której bierze się pod uwagę pochodzenie, strukturę, stopień homogeniczności i wiele innych cech. Prowadzone badania nad udoskonaleniem membran, mają na celu głównie podwyższenie ich selektywności i przepuszczalności między innymi przez zastosowanie nowych materiałów oraz ulepszenie technik formowania membran. Wybór polimeru do produkcji membran podyktowany jest więc określonymi wymaganiami dotyczącymi struktury związku polimerowego [27]. Właściwości strukturalne określają odporność termiczną, chemiczną czy mechaniczną membrany,

Pracę wykonano w ramach projektu Centrum Zastosowań Matematyki, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

jak również decydują o przepuszczalności membrany względem określonego składnika. Pojęcie *struktura* w ogólnym rozumieniu to rozmieszczenie elementów składowych oraz zespół relacji pomiędzy tymi elementami charakterystyczny dla danego układu. Strukturę polimerów można rozumieć jako ich makrostrukturę, strukturę chemiczną, chemiczno-fizyczną, topologiczną, lub strukturę nadcząsteczkową. Materiały polimerowe złożone są z elementów o różnych właściwościach. Termin *morfologia* używany jest najczęściej w odniesieniu do stanu uporządkowania struktur nadcząsteczkowych. Morfologia polimerów opisuje zatem rzeczywistą budowę próbki. Wydaje się, że większość użytkowych własności polimerów zależy od ich morfologii. Bliższe rzeczywistości jest traktowanie materiału polimerowego nie jako substancji homogenicznej, ale jako substancji mikroheterogenicznej, składającej się z elementów o różnych właściwościach fizycznych. Pojęciem struktury kryje się natomiast sposób, w jaki poszczególne elementy atomy, jony, łańcuchy układają się w przestrzeni. Polimery są substancjami zbudowanymi z wielokrotnie się powtarzających elementów zwanych merami (cząstek złożonych z jednego lub więcej rodzajów atomów lub grup atomów), które tworzą losowo ułożone łańcuchy oraz kłębki przenikających się nawzajem łańcuchów [5, 6]. W związku z tym materiały polimerowe można traktować jako zbiory stochastyczne. Obserwacje strukturalno–morfologiczne można przeprowadzić przy użyciu wielu technik mikroskopowych i rentgenowskich, ale ciągle poszukuje się metod ilościowych za pomocą, których możemy uchwycić podobieństwa i różnice między badanymi materiałami. Do metod takich możemy zaliczyć geometrię fraktalną.

Opis transportu po strukturach membran polimerowych można prowadzić w oparciu o teorię procesów stochastycznych. Proces stochastyczny to rodzina zmiennych losowych indeksowana pewną zmienną t . Zmienną indeksującą t zwyczajowo nazywa się „czasem”, choć w niektórych zastosowaniach może ona oznaczać jakąś współrzędną przestrzenną. W praktyce dziedziną jest najczęściej przedział czasowy, wówczas taki proces stochastyczny nazywany jest szeregiem czasowym. Przykładem szeregu czasowego jest losowy ruch Browna. Opis procesów stochastycznych używa takich pojęć jak wartość średnia, fluktuacje (czyli odchylenia od wartości średniej), korelacja w różnych momentach czasu, charakterystyki spektralne ważne z eksperymentalnego punktu widzenia. Ponadto opis procesów stochastycznych bazuje na równaniach różniczkowych w których pojawiają się wyrażenia mogące przyjmować w sposób losowy różne wartości [13].

2. ANALIZA FRAKTALNA

Membrany polimerowe są obiektami, które trudno byłoby opisać opierając się wyłącznie o geometrię Euklidesa. Zarówno morfologia samej matrycy polimerowej, jak również ta stworzona przez cząstki do niej dodane ma złożoną strukturę. Można zastosować do jej opisu geometrię fraktalną [17, 20].

Interesujący nas obiekt geometryczny (zbiór) zawiera się w n wymiarowej przestrzeni euklidesowej. W celu wyznaczenia jego wymiaru pokrywamy go podzbiorami (pokryciami) o bokach ε (pokrycie dla $n = 2$ jest kwadratem lub figurą równoważną topologicznie np. kołem, dla $n = 3$ sześcianiem, itd.). Minimalna liczba pokryć o bokach ε niezbędna do pokrycia całego zbioru równa jest $N(\varepsilon)$ i skaluje się potęgowo

$$N(\varepsilon) \sim \varepsilon^{d_f},$$

gdzie d_f to wymiar fraktalny zdefiniowany następująco [17, 20]:

$$d_f = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln N(\varepsilon)}{\ln \varepsilon}.$$

Punktem wyjściowym analizy fraktalnej, zbioru punktów, znanego lub otrzymanego doświadczalnie jest ustalenie wielkości i rodzaju stosowanego pokrycia. Musimy bowiem zadbać o to, aby definicja prawdopodobieństwa w sensie Laplace'a miała sens tj.

$$\lim_{N(\varepsilon) \rightarrow \infty} \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} n_i} = P_i,$$

gdzie: n_i – jest liczbą punktów w pokryciu ε , $\sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} n_i$ – jest całkowitą liczbą punktów zawartą w $N(\varepsilon)$ pokryć o rozmiarach ε^d ($d = 1, 2, \dots$). Takie wzajemne relacje powodują, że $N(\varepsilon)$ jest parametrem kontrolnym tej procedury.

Wymiar fraktalny opisuje obiekt za pomocą jednej wielkości liczbowej. Możemy znaleźć różne obiekty posiadające jednakowy wymiar fraktalny. Aby uprecyzynić ilościowy opis wprowadzono pojęcie wymiaru uogólnionego [1, 9, 8], opisanego za pomocą wzoru:

$$D_q = \frac{1}{q-1} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} P_i^q}{\ln \varepsilon},$$

gdzie:

D_q - wymiar uogólniony,

q - liczba rzeczywista,

P_i - prawdopodobieństwo znalezienia punktu w danym elemencie pokrycia,

ε - rozmiar elementu pokrycia,

$N(\varepsilon)$ - liczba elementów pokrycia.

Przy użyciu wymiaru uogólnionego możemy scharakteryzować obiekt za pomocą nieskończonej ilości liczb. Liczby te tworzą zbiór, który nazywany jest widmem multifraktalnym. Zawiera on wartości liczbowe opisujące elementy strukturalne obiektu, grupy takich elementów oraz ich wzajemne relacje. I tak dla $q = 0$ otrzymujemy wymiar fraktalny D_0 wcześniej nazwany d_f (odpowiada on za skalowanie masy). Gdy $q = 1$ otrzymujemy wymiar informacyjny D_1 , określony wzorem:

$$D_1 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} P_i \ln P_i}{\ln \varepsilon}.$$

Natomiast dla $q = 2$ otrzymujemy wymiar korelacyjny, określony wzorem:

$$D_2 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} P_i^2}{\ln \varepsilon}.$$

Szerokość widma $f(\alpha)$ czyli wartość $D_{-\infty} - D_{\infty}$ można stosować jako miarę stopnia homogeniczności struktury.

Inną formą zapisania uogólnionego wymiaru fraktalnego jest użycie wypukłej funkcji τ_q zdefiniowanej następująco:

$$\tau_q = (q-1)D_q = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} P_i^q}{\ln \varepsilon}.$$

W celu łatwiejszego analizowania i porównywania widm funkcję τ_q od q przeprowadza się za pomocą transformacji Legendre'a w postać funkcji $f(\alpha)$:

$$f(\alpha) = \alpha q - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} P_i^q}{\ln \varepsilon},$$

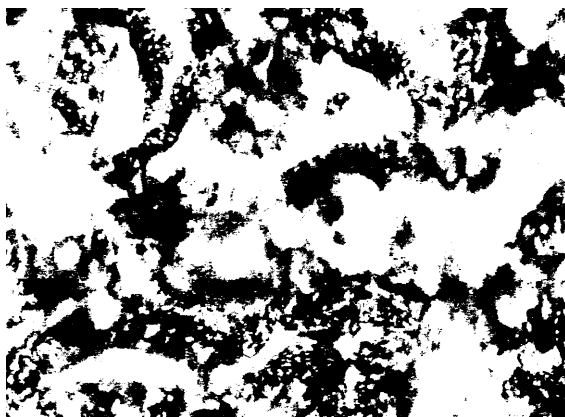
gdzie α to nowy indeks wymiaru (po wykonaniu transformaty Legendre'a dla τ_q).

Jedną z charakterystycznych cech widma $f(\alpha)$ jest posiadanie, bądź brak miejsc zerowych, które odpowiadają elementom pokrycia o maksymalnej i minimalnej wartości P_i .

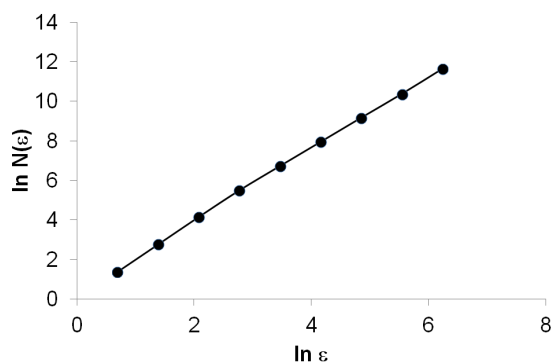
Do wyznaczania wymiaru fraktalnego powierzchni lub przestrzeni można zastosować w przypadku analizy struktury membran polimerowych popularną metodę *Box Counting Method* (BCM), polegającą na pokryciu badanej membrany siatką (kwadratami w przypadku dwuwymiarowym i sześcianami w przypadku trójwymiarowym) o określonym rozmiarze ε i zliczaniu ilości niepustych elementów pokrycia w zależności od odwrotności współczynnika redukcji [3, 10]. W badaniach linii profilowych wykorzystuje się natomiast do wyznaczania wymiaru fraktalnego skalowanie przy różnych krokach pomiarowych η [15]. Fraktalne profile wykazują potęgową zależność pomiędzy krokiem pomiarowym i długością linii profilu.

3. BADANIE STRUKTUR MEMBRAN

Zarówno wymiar fraktalny jak i wymiar uogólniony mogą zostać użyte do opisu powierzchni materiału, powierzchni przełomu, przekroju oraz linii przełomu. Powierzchnia materiału to w tym przypadku powierzchnia membrany przez którą wnikają cząstki, a powierzchnia przełomu to powierzchnia powstała podczas procesu pęknięcia czyli utraty spójności materiału w wyniku działania obciążeń zewnętrznych. Pod pojęciem linii przełomu rozumiemy linię profilu falistości wyznaczoną w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni przełomu. Przekrój to powierzchnia membrany wyznaczona prostopadle do powierzchni materiału. Powierzchnie można analizować zarówno jako obrazy dwu lub trójwymiarowe, a linie przełomu jako jedno lub dwuwymiarowe. Przykładowy obraz morfologii membrany z etylocelulozy z proszkiem magnetycznym przedstawia rysunek 1. Pamiętać należy o wyznaczeniu w pierwszym etapie analizy zakresu samopodobieństwa (rys. 2)



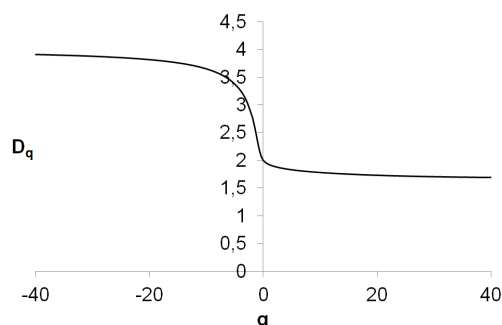
RYSUNEK 1. Morfologia przykładowej membrany z proszkiem magnetycznym



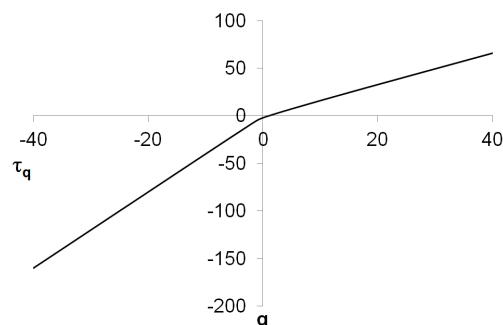
RYSUNEK 2. Zakres samopodobieństwa dla struktury membrany z rysunku 1

ponieważ materiały polimerowe są zbiorami stochastycznymi, a w tym przypadku zakres skali samopodobieństwa jest skończony.

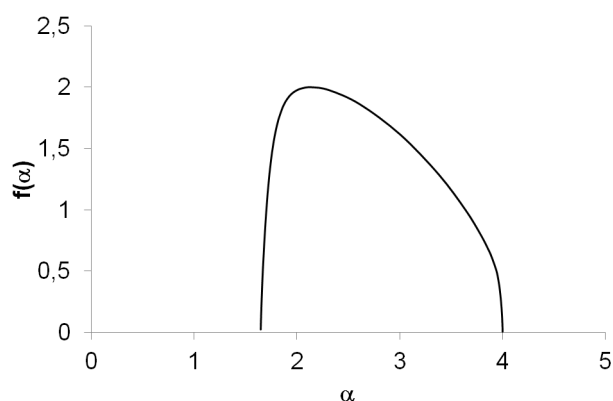
Widma multifraktalne przedstawiane są najczęściej w postaci graficznej jako funkcja D_q od q (rys. 3), τ_q od q (rys. 4) lub $f(\alpha)$ (rys. 5). Najbardziej charakterystyczne, dla danej struktury, punkty widma D_q (lub $f(\alpha)$) odpowiadają wymiarom: $D_{-\infty}$, D_0 , D_1 , D_2 , oraz D_{∞} . W pracy



RYSUNEK 3. Przykładowe widmo multifraktalne (funkcja D_q od q)



RYSUNEK 4. Przykładowe widmo multifraktalne (funkcja τ_q od q)



RYSUNEK 5. Przykładowe widmo multifraktalne po transformacji Legendre'a (funkcja $f(\alpha)$ od α)

[16] opisano struktury membran z etylocelulozy z dodatkiem proszku magnetycznego. Dla badanych membran widmo multifraktalne charakteryzowało się asymetrią, a wartości ΔD mieściły się w wąskim przedziale tj. 0.27 – 0.41 dla 2D. Fraktale o takich właściwościach są jednorodne i samopodobne. Ramiona wykresu $f(\alpha)$ były niesymetryczne, prawa część była dłuższa, co wskazywało na dominację form o większej powierzchni np. agregatów. Ponadto wyniki przeprowadzonych, w oparciu o zdjęcia z różnego rodzaju technik mikroskopowych, analiz wykazały, że właściwości separacyjne membran polimerowych zależą zarówno od rodzaju matrycy, rodzaju proszku magnetycznego, jak również od struktury jaką tworzy proszek i jego agregaty oraz morfologii matrycy polimerowej [16, 22, 23].

4. OPIS SUBDYFUZJI PO STRUKTURACH MEMBRAN

Miary fraktalne znajdują również swoje miejsce w równaniach opisujących transportowe właściwości materiałów np. w równaniach dyfuzji. Procesy dyfuzji polegają na samorzutnym rozprzestrzenianiu się substancji, prowadzącym do wyrównywania się stężenia. Modele mikroskopowe opisują dyfuzję jako wynik chaotycznych ruchów cząsteczek tak zwanych ruchów Browna [2, 12]. Gdy cząsteczki poruszają się niezależnie od siebie, wówczas większe jest prawdopodobieństwo

przemieszczenia się jakiegokolwiek cząsteczki z obszaru, gdzie ich stężenie jest większe do obszaru o mniejszym stężeniu, niż prawdopodobieństwo przemieszczenia w kierunku przeciwnym. Rozkład prawdopodobieństwa dyfundującej cząstki spełnia równanie:

$$(4.1) \quad \frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = \nabla(D\nabla P(r, t)),$$

gdzie: D – stały współczynnik dyfuzji.

Równanie (4.1) opisuje proces dyfuzji, który jest jednym z prostszych procesów stochastycznych wykorzystujący biały szum gaussowski jako proces losowy. Jeśli cząstka podlega jednowymiarowej dyfuzji dla cząstki brownowskiej, czyli opisywanej procesem Wienera, zachodzi

$$(4.2) \quad \langle r^2(t) \rangle = 2Dt,$$

gdzie po lewej stronie mamy średni kwadrat przesunięcia w czasie t , a zależność ta nosi nazwę relacji Einsteina. Można ją uogólnić i rozważać procesy, dla których

$$(4.3) \quad \langle r^2(t) \rangle \sim t^\nu,$$

gdzie $\langle r^2(t) \rangle$ jest średnim kwadratem odchylenia dyfundującej cząsteczki od jej położenia początkowego po czasie t .

Procesy, w których zależność (4.3) nie jest spełniona ($\nu \neq 1$) nazywamy procesami dyfuzji anomalnej [11], przy czym: dla $0 < \nu < 1$ mamy do czynienia z subdyfuzją, zaś dla $\nu > 1$ z superdyfuzją [4]. Opis dyfuzji anomalnej, a dokładniej subdyfuzji może być stosowany do modelowania ruchu cząstek z przeszkodami, jak np. transport w układach porowatych i perkolujących czy transport w geometriach fraktalnych.

W układach takich cząsteczki poruszają się w ośrodku o złożonej strukturze, w której występują wąskie kanały, przeszkody, dziury i pułapki. Ruch cząsteczek zostaje na tyle utrudniony iż mamy do czynienia z subdyfuzją, która interpretowana jest jako proces, w którym średni czas oczekiwania cząsteczki na przeskok jest nieskończony przy skończonej wariancji długości przeskoku [14]. W ośrodku o strukturze fraktalnej relacja (4.3) przyjmie postać:

$$(4.4) \quad \langle r^2(t) \rangle \sim t^{2/d_w},$$

gdzie d_w jest zawsze większe od 2 i nazywane jest wymiarem fraktalnym trajektorii błędzenia przypadkowego. Aby wyznaczyć wartość d_w przeprowadza się symulację błędzenia przypadkowego po strukturach fraktalnych i wyznacza współczynnik ν zgodnie z relacją (4.3):

$$(4.5) \quad \ln \langle r^2(t) \rangle \sim \nu \ln t.$$

Zależność (4.4) można również zapisać w postaci, która będzie łączyła w sobie zarówno wymiar fraktalny d_f , jak i wymiar błędzenia przypadkowego d_w wyznaczone dla badanej struktury, wówczas:

$$(4.6) \quad \langle r^2(t) \rangle \sim t^{2/(2+\theta)},$$

gdzie $\theta = 2(d_f - d_s)/d_s$, natomiast $d_s = 2d_f/d_w$.

Dla zilustrowania dyfuzji anomalnej, Havlin i Ben-Avraham opisali w swojej pracy [11] błędzenie przypadkowe po strukturze trójkąta Sierpińskiego. Pokazali, że średni kwadrat przemieszczenia cząstek spełnia zależność (4.4) dla wymiaru błędzenia przypadkowego $d_w = 2.32$. Natomiast wymiar fraktalny dla trójkąta Sierpińskiego wynosi $d_f = 1.585$.

W literaturze można spotkać wiele modeli opisujących dyfuzję anomalną [14]. Dyfuzję w ośrodku o strukturze fraktalnej opisywał między innymi O'Shaughnessy [24], West [26], Giona i Roman

[7]. Uogólnione równanie transportu z pochodnymi ułamkowymi, zgodne z relacją (4.6) proponuje również w swojej pracy Metzler [18]. Podaje on równanie:

$$(4.7) \quad \frac{\partial^{\frac{2}{d_w}} P(r, t)}{\partial t^{\frac{2}{d_w}}} = \frac{1}{r^{d_s-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^{d_s-1} \frac{\partial P(r, t)}{\partial r} \right),$$

w którym występuje niecałkowity wymiar d_s oraz pochodna po czasie niecałkowitego rzędu tj. $2/d_w$. Równanie (4.7), przy doborze odpowiednich parametrów, może być sprowadzone do równania dyfuzji w d -wymiarowej przestrzeni Euklidesowej. W pracy [18] przedstawione zostało również rozwiązanie analityczne równania (4.7) otrzymane z wykorzystaniem funkcji Foxa dla warunków: gdy $r \rightarrow 0$ to funkcja $P(0, t) \propto t^{-\frac{d_s}{2}}$ oraz dla $t \rightarrow 0$ funkcja $r^{d_f-1} P(r, t) \rightarrow \delta(r)$. Rozwiązanie ma postać:

$$P_N(r, t) = A^* \frac{2}{d_w} t^{-\frac{d_f}{d_w}} \left[\sum_{j=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\frac{d_f}{d_w} - 1 - j)}{\Gamma(1 - \frac{d_f}{d_w} - \frac{2}{d_w}(1 - \frac{d_f}{d_w} + j))} \frac{(-1)^j}{j!} \left(\frac{r^{d_w}}{t} \right)^{\frac{2}{d_w}(1 - \frac{d_f}{d_w} + j)} + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\Gamma(1 - \frac{d_f}{d_w} - j)}{\Gamma(1 - \frac{d_f}{d_w} - \frac{2}{d_w}j)} \frac{(-1)^j}{j!} \left(\frac{r^{d_w}}{t} \right)^{\frac{2}{d_w}j} \right]$$

gdzie N - oznacza znormalizowaną funkcję rozkładu, natomiast stała A^* jest wyrażona wzorem

$$(4.8) \quad A^* = \frac{2^{-d_w-3} d_w}{\Gamma(\frac{1}{2} + d_f - \frac{1}{2} d_s) \Gamma(\frac{1}{2} d_f)}.$$

W pracy [25] przedstawiono badania dotyczące dyfuzji po strukturach membran magnetycznych. Dla membran z dodatkiem proszku o najmniejszej granulacji wyznaczone parametry $d_f = 1.85$ oraz $d_w = 2.32$ dały możliwość obserwacji subdyfuzji. Natomiast ze wzrostem granulacji wartość parametru d_w maleje, a d_f wzrasta. Wynika z tego, że struktury badanych membran były jednorodne i samopodobne, a tym samym rozwiązanie równania (4.7) jest bardziej zbliżone do rozwiązania równania dyfuzji normalnej tj. równania Ficka (4.1).

5. PODSUMOWANIE

Analiza fraktalna oparta na wyznaczaniu wymiaru fraktalnego i uogólnionego wymiaru fraktalnego może służyć jako narzędzie do różnicowania i opisu morfologii zbiorów samopodobnych, w tym również struktury membran polimerowych z dodatkiem proszków magnetycznych. Metoda ta jest prosta i opiera się na analizie obrazów materiału dostarczonych z różnych technik mikroskopowych. Ilościowy opis samopodobieństwa wykryty podczas analizy fraktalnej wskazuje na istnienie relacji między fraktalną morfologią, a własnościami badanego materiału. Wyznaczone parametry wymiaru fraktalnego i wymiaru błędzenia przypadkowego stanowią ponadto podstawę do opisu transportu cząsteczek po tej strukturze w oparciu o równania z pochodnymi ułamkowymi, co w przyszłości pozwoli być może nie tylko na poznanie mechanizmu transportu, ale również na kontrolowanie procesu separacji.

LITERATURA

- [1] D. Avnir (ed.), *The Fractal Approach to Heterogenous Chemistry. Surfaces, Colloids, Polymer*, John Wiley and Sons, Chichester, 1989.
- [2] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975.

- [3] M.B.A. Djamgoz, Z.J. Grzywna, M. Krasowska, O. Martinoli, S. Vallergera, *Structure-function correlation in transient amacrine cells of goldfish retina. Basic and multifractal analyses of dendritic in distinct layers*, J. Neurosci. Res. 66: 1208–1216, 2001.
- [4] B. Dybiec, E. Gudowska-Nowak, *Discriminating between normal and anomalous random walks*, Phys. Rev. E 80: 061122, 2009.
- [5] Z. Floriańczyk (red.), *Chemia polimerów*, Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1997.
- [6] H. Galina, *Fizykochemia Polimerów*, Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów, 1998.
- [7] M. Giona, H.E. Roman, *Fractional diffusion equation for transport phenomena in random media*, Physica A 185: 87–97, 1992.
- [8] Z.J. Grzywna, M. Krasowska, *Generalized fractal dimension (D_q) and $f(\alpha)$ formalism for structure-morphology analysis*, Inżynieria Materiałowa 4: 369–371, 2001.
- [9] Z.J. Grzywna, M. Krasowska, Ł. Ostrowski, J. Stolarczyk, *Can generalized dimension (D_q) and $f(\alpha)$ be used in structure-morphology analysis?*, Acta Phys. Pol B 32: 1561–1676, 2001.
- [10] Z.J. Grzywna, M. Krasowska, J. Stolarczyk, *On the Application of PIFS-SF and ($D_q f(\alpha)$) to dendrites analysis*, Acta Phys. Pol B 34: 3681–3693, 2003.
- [11] S. Havlin, *Diffusion in disordered media*, Adv. Phys. 36: 695–798, 2011.
- [12] W. Jost, *Diffusion in solids, liquids, gases*, Academic Press, New York, 1960.
- [13] N.G. van Kampen, *Procesy stochastyczne w fizyce i chemii*, PWN, Warszawa, 1990.
- [14] T. Kosztolowicz, *Zastosowanie równań różniczkowych z pochodnymi ułamkowymi do opisu subdyfuzji*, Wyd. Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego Jana Kochanowskiego, Kielce, 2008.
- [15] M. Krasowska, A. Strzelewicz, G. Dudek, A. Rybak, I. Barszczewska-Rybarek, R. Turczyn, *Fractal Geometry Characterization of Fracture Profiles of Polymeric Materials*, Acta Phys. Pol B 45: 2011–2019, 2014.
- [16] M. Krasowska, A. Rybak, K. Pawełek, G. Dudek, A. Strzelewicz, Z.J. Grzywna, *Structure morphology problems in the air separation by polymer membranes with magnetic particles*, J. Membr. Sci. 415–6: 864–870, 2012.
- [17] B.B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W.H. Freeman and Co., Nowy York, 1983.
- [18] R. Metzler, *Fractional model equation for anomalous diffusion*, Physica A 211: 13–24, 1994.
- [19] A. Narębska, *Membrany i membranowe techniki rozdzielania*, Wydawnictwo UMK, Toruń, 1997.
- [20] O.H. Peitagen, H. Jurgens, D. Saupé, *Granice chaosu. Fraktale*, PWN, Warszawa, 2002.
- [21] R. Rautenbach, *Procesy membranowe*, WNT, Warszawa, 1996.
- [22] A. Rybak, G. Dudek, M. Krasowska, A. Strzelewicz, Z.J. Grzywna, P. Sysel, *Magnetic mixed matrix membranes in air separation*, Chem. Pap. 68: 1332–1340, 2014.
- [23] A. Rybak, G. Dudek, M. Krasowska, A. Strzelewicz, Z.J. Grzywna, *Magnetic mixed matrix membranes consisting of PPO matrix and magnetic filler in gas separation*, Sep. Sci. Technol. 49: 1729–1735, 2014.
- [24] B. O’Shaughnessy, I. Procaccia, *Analytical solutions for diffusion on fractal object*, Rev. Lett. 54: 455–458, 1985.
- [25] A. Strzelewicz, M. Krasowska, G. Dudek, A. Rybak, R. Turczyn, M. Cieśla, *Anomalous diffusion on fractal structure of magnetic membranes*, Acta Phys. Pol B 44: 955–965, 2013.
- [26] B.J. West, M. Bologna, P. Grigolini, *Physics of fractal operators*, Springer, New York, 2003.
- [27] Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley and Sons, Chichester, 2006.

MONIKA KRASOWSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY, POLITECHNIKA ŚLĄSKA, UL. STRZODY 9, 44-100 GLIWICE
Adres e-mail: mkrasowska@polsl.pl

ANNA STRZELEWICZ

WYDZIAŁ CHEMICZNY, POLITECHNIKA ŚLĄSKA, UL. STRZODY 9, 44-100 GLIWICE
Adres e-mail: astrzelewicz@polsl.pl

GABRIELA DUDEK

WYDZIAŁ CHEMICZNY, POLITECHNIKA ŚLĄSKA, UL. STRZODY 9, 44-100 GLIWICE
Adres e-mail: gmdudek@polsl.pl