

© 1990 г. В. А. Головин

**РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ  
КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ  
НЕСТАЦИОНАРНОГО ПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ**

Предложен новый метод расчета зависимости коэффициента диффузии от концентрации по результатам исследования кинетической зависимости потока диффузанта через мембрану на нестационарном участке. Преимуществом метода является сокращение времени, трудоемкости экспериментальных исследований, а также возможность использования более простой экспериментальной техники по сравнению с методами, основанными на фиксации профиля распределения диффузанта. Показана возможность восстановления концентрационной зависимости коэффициента диффузии только по величине относительного потока.

Мембранный метод, основанный на определении потока или количества вещества, переносимого через мембрану, является одним из наиболее простых и распространенных методов диффузионных исследований. Основной недостаток метода — большая длительность эксперимента. Существенное ее сокращение достигнуто при проведении эксперимента в нестационарном режиме. Однако при традиционной обработке результатов исследования нестационарного переноса (расчет коэффициента диффузии по величине времени задержки  $\theta$ ) необходимо располагать независимой информацией о виде концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Оценка, основанная на предположении, что  $D=\text{const}$ , не позволяет использовать полученные значения  $D$  для детального анализа закономерностей переноса, в частности восстановления профилей распределения диффузанта, анализа термодинамических параметров взаимодействия диффузанта с матрицей и т. д.

Цель настоящей работы — разработка методики обработки результатов нестационарного переноса через мембрану, позволяющей восстанавливать не только интегральное значение, но и концентрационную зависимость коэффициента диффузии.

С математической точки зрения поставленная задача требует решения так называемой обратной коэффициентной задачи, т. е. одновременного определения функций  $C(x, \tau)$  и  $D(c)$ , удовлетворяющих следующей системе дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} (D(c) \frac{\partial c}{\partial x}) \quad (1)$$

$$0 < x < l, \quad 0 < \tau \leq \tau_m$$

$$c(x, 0) = 0$$

$$c(0, \tau) = c_0, \quad c(l, \tau) = 0$$

$$q(\tau) = -D(c) \frac{dc}{dx} |_{x=l}, \quad (1a)$$

где  $c_0$  — равновесная растворимость диффузанта в материале мембраны;  $l$  — толщина мембраны;  $\tau_m$  — длительность эксперимента;  $q(\tau)$  — величина потока.

В последнее время достигнут значительный прогресс в разработке методов численного решения обратных задач, которые могут быть описаны параболическими дифференциальными уравнениями [1—3]. В частности, показана принципиальная возможность и разработаны алгоритмы решения обратных коэффициентных задач по результатам нестационарного измерения параметра в нескольких точках исследуемого тела [2, 3].

В последнем случае решение системы

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{\partial}{\partial x}(D(c) \frac{\partial c}{\partial x}) \quad (2)$$

$$0 < x < l, \quad 0 < \tau < \tau_m$$

$$c(x, 0) = 0, \quad c(0, \tau) = c_0, \quad c(l, \tau) = 0 \quad (2a)$$

$$c(X_i, \tau) = c_i(\tau), \quad i = 0, 1, \dots, n$$

находится из условия минимума среднеквадратичной невязки

$$J = \sum_{i=0}^{n-1} \int_0^{\tau_m} [c(x, \tau, D(c)) - c_i(\tau)]^2 d\tau, \quad (3)$$

используя представление искомой функции  $D(c)$  в виде кубического  $B$ -сплайна на равномерной сетке

$$D(c) = \sum_{k=-1}^{m+1} D_k B_k(c) \quad (4)$$

Поиск решения сводится к поиску  $(m+3)$  коэффициентов сплайна, что осуществляется с помощью итерационного процесса по методу сопряженных градиентов. На каждой последующей итерации все коэффициенты сплайна рассчитываются по формулам

$$D_k^{p+1} = D_k^p + \alpha_p g_k^p, \quad (5)$$

где  $k = -1, 0, \dots, m+1$ ,  $p$  — номер итерации,

$$g_k^p = -J_k'^{(p)} + \beta_p g_k^{p-1} \quad (6)$$

$$\beta_0 = 0, \quad \beta_p = \sum_{k=-1}^{m+1} (J_k'^{(p)} - J_k'^{(p-1)}) J_k'^{(p)} \Big/ \sum_{k=-1}^{m+1} (J_k'^{(p-1)})^2 \quad (7)$$

При этом составляющие вектора градиента рассчитываются по следующему уравнению:

$$J_k' = \sum_{i=1}^n \int_0^x \int_0^{\tau_m} \Psi_i \left[ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} B_k(c) + \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \frac{dB_k}{dc} \right] d\tau dx, \quad (8)$$

где  $\Psi_i$  — решение краевой задачи, сопряженной задаче (2)

$$-\frac{\partial \Psi_i}{\partial \tau} = D(c) \frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial x^2}, \quad X_{i-1} < x < X_i \quad (9)$$

$$i = 1, 2, \dots, n, \quad 0 < \tau \leq \tau_m$$

$$\Psi_i(x, \tau_m) = 0, \quad \Psi_i(0, \tau) = 0, \quad \Psi_n(l, \tau) = 0$$

$$\Psi_i(X_i, \tau) = \Psi_{i+1}(X_i, \tau)$$

$$\frac{\partial \Psi_i(X_i, \tau)}{\partial x} - \frac{\partial \Psi_{i+1}(X_i, \tau)}{\partial x} = \frac{K}{D(X_i, \tau)} [c_i(X_i, \tau) - c_i(\tau)] \quad (9a)$$

Рекомендации по выбору шага  $\alpha_p$  приведены в работе [2].

Восстановление зависимости  $D(c)$  по приведенному алгоритму принципиально возможно даже в том случае, когда зависимость концентрации  $c_i$  от  $\tau$  измеряется только в одной внутренней точке мембранны. Однако следует отметить, что при этом точность восстановления зависимости  $D(c)$

существенно зависит от положения зонда; при  $X_i \rightarrow l$  ошибка в области малых  $c$  может превышать 40% [3].

В случае обработки результатов мембранных эксперимента входной информацией является не концентрация во внутренней точке, а поток, выходящий из мембраны.

При этом поскольку значение искомой функции  $D(c)$  неизвестно, а рассчитываемая на каждой итерации  $p$  функция  $D^p(c)$  отличается от истинной функции  $D(c)$ , точный пересчет выходного потока в концентрацию во внутренней точке мембранны невозможен.

В этой связи аппроксимация величины  $\Delta c_i = c_i(X_i, \tau) - c_i(\tau)$ , входящей в уравнение (9а), по потоку в первом приближении может быть получена на основе первого закона Фика

$$c_i(x_i, \tau) - c_i(\tau) = c_i(X_i, \tau) \Delta q / q, \quad (10)$$

где

$$\Delta q = q(\tau) + D^p(c) \frac{dc}{dx} \Big|_{x=i} \quad (11)$$

Тогда уравнение (9а) может быть представлено в виде

$$\frac{\partial \psi_i(X_i, \tau)}{\partial x} - \frac{\partial \psi_{i+1}(X_i, \tau)}{\partial x} = \frac{K}{D^p(X_i, \tau)} c_i(X_i, \tau) \Delta q / q \quad (9b)$$

Поскольку точность аппроксимации величины  $\Delta c_i$  по уравнению (10) будет тем выше, чем меньше различие между функциями  $D(c)$  и  $D^p(c)$ , можно ожидать, что при использовании уравнения (10) сходимость итерационного процесса вычисления  $D(c)$  не изменится.

Учитывая также, что величина  $D^p(c)$ , входящая в уравнение (11), вычисляется при  $c \rightarrow c_{\text{вых}} = 0$ , переход к потоку в качестве входной экспериментальной информации должен повысить точность восстановления  $D(c)$  в области малых  $c$ .

На основе изложенного алгоритма разработана программа для ЭВМ, позволяющая восстанавливать коэффициент диффузии по кинетической зависимости потока вещества через мембрану. Результаты проверки возможности восстановления  $D(c)$  для ряда методических примеров приведены на рис. 1.

При модельных расчетах первоначально решали прямую диффузионную задачу для заданной концентрационной зависимости коэффициента диффузии и заданных начальных и граничных условиях и рассчитывали кинетическую зависимость потока через мембрану  $q(\tau)$ . Полученную зависимость  $q(\tau)$  использовали в качестве экспериментальной входной информации при решении обратной коэффициентной задачи; восстановленное значение  $D(c)$  сравнивали с заданными, что позволяло оценить ошибку восстановления  $D(c)$ .

При решении обратной задачи на каждой итерации последовательно решали систему (1), сопряженную задачу (9) – (9б), определяли шаг  $\alpha_p$  и по составляющим вектора градиента (8) рассчитывали исправленную зависимость  $D^p(c)$ .

В качестве начального приближения ( $p=0$ ) использовали произвольное значение  $D=\text{const}$ . Численное решение уравнений проводили, применив явную схему конечно-разностной аппроксимации. Использовали равномерную сетку  $n_x n_\tau = 20 \times 15$  при следующих условиях:  $c_0 = 1$ ,  $l = 2$ ,  $\tau_m = 3$ .

Результаты восстановления  $D(c)$  по кинетической зависимости потока (рис. 1) позволяют сделать вывод о высокой эффективности предлагаемого метода для различных видов зависимости  $D(c)$ , в том числе нелинейной (кривая 3) и экстремальной (кривая 4) зависимости  $D(c)$ .

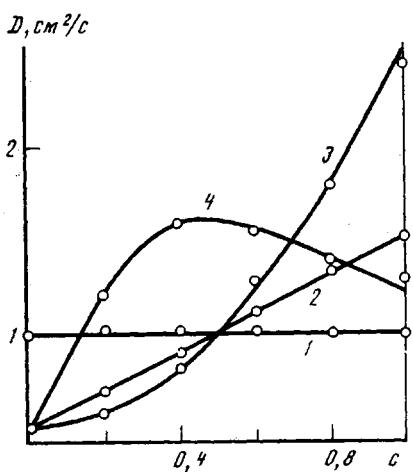


Рис. 1

Рис. 1. Результаты восстановления концентрационной зависимости коэффициента диффузии из решения обратной задачи для различных видов зависимости  $D(c)$ : 1 —  $D=1$ ; 2 —  $D=0,5+1c$ ; 3 —  $D=0,5+2c^2$ ; 4 — табличная функция. Здесь и на рис. 2 сплошные линии — заданные зависимости, точки — восстановление по предлагаемому методу

Рис. 2. Восстановление зависимости коэффициента диффузии от относительной концентрации по кинетике относительного потока  $Q_t/Q_\infty$  через мембрану: 1 —  $D=0,5+1c$ ; 2 —  $D=0,5+2c^2$

Рис. 3. Сопоставление концентрационной зависимости коэффициента диффузии гексана в ПЭВП по результатам сорбции [4, с. 148] (сплошная линия) и рассчитанной по предлагаемому методу из решения обратной задачи (точки) по данным о кинетике нестационарного переноса через мембрану [4, с. 143]

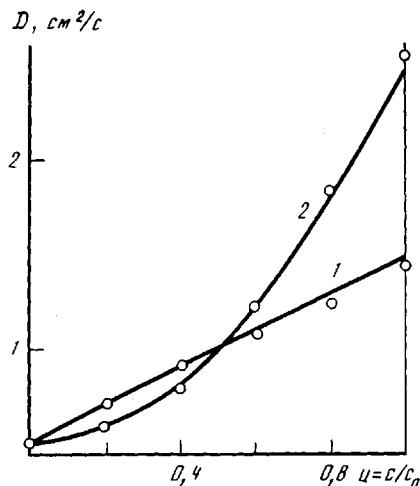


Рис. 2

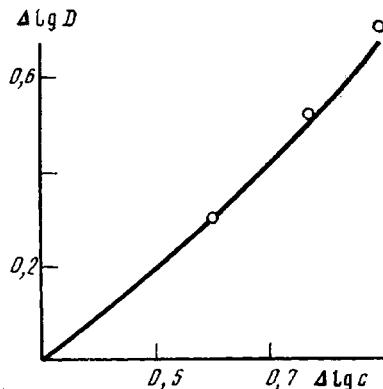


Рис. 3

Следует отметить, что при восстановлении  $D(c)$  по потоку значительно возрастает точность восстановления в области малых  $c$  (при  $c < 0,4$  ошибка меньше 1%); максимальная ошибка не превышает 5%.

Высокая эффективность вычисления концентрационной зависимости сохраняется даже в случае использования величины относительного потока диффузанта  $J(\tau)=q(\tau)/q_\infty$ ; при этом возможно восстановление  $D$  как функции относительной концентрации  $U=c/c_0$  (рис. 2).

На рис. 3 приведены результаты сопоставления концентрационной зависимости  $D(c)$  для системы ПЭВП — гексан, полученные сорбционным методом по проницаемости пленки [4, с. 143]. Поскольку в работе [4] не приведены данные по растворимости и толщине пленки ПЭВП, для сопоставления на рис. 3 использованы логарифмические координаты.

Таким образом, предлагаемая методика позволяет существенно увеличить информативность мембранных экспериментов при одновременном снижении трудоемкости и длительности испытаний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алифанов О. М. Обратные задачи теплообмена. М., 1988. С. 280.
2. Артюхин Е. А. // Теплофизика высоких температур. 1981. Т. 19. № 5. С. 963.
3. Алифанов О. М., Артюхин Е. А., Румянцев С. В. Экстремальные методы решения некорректных задач. М., 1988. С. 245.
4. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. С. 312.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
по защите металлов от коррозии

Поступила в редакцию  
05.09.89

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. С. Е. Варюхин, М. Г. Зайцев

### ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОДЕЛИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА МИКРОСТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

На основе статистической теории строения аморфных областей ориентированных частично кристаллических полимеров, предложенной в предыдущей работе, рассчитаны доли регулярных и рыхлых складок, петель с несоседним расположением точек входа и выхода, проходных цепей и их распределения по длинам в аморфной области в зависимости от ее размера и степени ориентации макромолекул. В расчетах использована свободносочлененная модель цепи с гауссовой и ланжевеновской зависимостями конформационной свободной энергии от степени растяжения. Показано, что основные выводы предыдущей работы, в которой расчеты вели с использованием поворотно-изомерной модели цепи с параметрами ПЭ, сохраняются при использовании более общей свободносочлененной модели. Отмечены различия в структурах аморфной области, предсказываемых этими моделями, связанные с различной формой зависимости конформационной свободной энергии от степени растяжения.

В работе [1] на основе допущения о соответствии микроструктуры аморфных областей ориентированного гибкоцепного полимера локальному минимуму конформационной свободной энергии рассчитаны доли регулярных и рыхлых складок, петель, проходных цепей и их распределения по длинам в аморфной области в зависимости от ее размера и степени ориентации. Макромолекулу моделировали поворотно-изомерной цепью с взаимозависимыми трехкратными потенциалами с параметрами ПЭ [2]. Для расчета конформационной свободной энергии цепей при различных ограничениях (концы цепи закреплены в узлах решетки, на плоскости либо на двух параллельных плоскостях) использовали аппроксимации, предложенные в работах [3, 4]. Цель настоящей работы — установить, какие из полученных в работе [1] результатов являются общими, не зависящими от конкретных особенностей модели полимерной цепи, а какие, напротив, ими определяются.

В данной работе конформационную свободную энергию цепей рассчитывали в гауссовом (1) и ланжевеновском (2) приближениях [2]

$$F_g = -RT \ln \left[ (4\pi)^n \left( \frac{3}{2\pi N l_0^2} \right)^{\frac{n}{2}} \exp \left( -\frac{3}{2} \frac{r^2}{N l_0^2} \right) \right] \quad (1)$$

$$F_L = -RTN \left\{ \ln(4\pi l_0^2) + \ln \left[ \frac{\operatorname{sh} \left( L^* \left( \frac{r}{N l_0} \right) \right)}{L^* \left( \frac{r}{N l_0} \right)} \right] - \frac{r}{N l_0} L^* \left( \frac{r}{N l_0} \right) \right\}. \quad (2)$$