ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1995, том 37, № 10, с. 1720 - 1727

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОГО АГЕНТА ЧЕРЕЗ МАТРИЦУ, НАПОЛНЕННУЮ ИНГИБИТОРОМ

© 1995 г. **В. П. Будтов, М. И. Гандельсман, Ю. А. Мулин, И. Е. Сулейманов, А. Л. Штерензон**

АО "Пластполимер"
195108, Санкт-Петербург, Полюстровский, 32
Государственный научно-исследовательский институт гиперзвуковых систем
196066, Санкт-Петербург, Московский пр. 212
Научно-производственное объединение Унихим "Кристалл"
620206, Екатеринбург, ул. 8 Марта, 5

Поступила в редакцию 28.10.94 г.

Рассмотрена задача о диффузии химически активного компонента (кислоты) через полимерный композитный материал с наполнителем-ингибитором. Взаимодействие диффундирующего вещества с наполнителем рассматривается как совокупность двух химических реакций, протекающих с разными скоростями. Найдены решения, описывающие смещение диффузионного фронта законами $l \sim t^{0.5}$ и $l \sim \ln t$. Получены соотношения, связывающие характерные параметры процесса с молекулярными константами. В качестве конкретного примера рассмотрена диффузия соляной кислоты через пентапласт, наполненный оксидом бария или цинком.

Широко известно использование полимерных пленок и покрытий в качестве антикоррозионных и других защитных материалов, тормозящих диффузию внешних агентов. Существенный успех в этом направлении связан с использованием композитных полимерных материалов, в которых наполнитель является активным (реакционноспособным) поглотителем диффундирующего через пленку вещества (кислота, щелочь, кислород и т.д.). Решение соответствующей диффузионно-химической задачи позволяет прогнозировать время жизни, работоспособность такой защиты. Естественно ожидать, что перемещение диффузионного фронта в таком материале подчиняется обычному диффузионному уравнению [1 - 3]

$$l^2 = \lambda^2 t, \qquad (1)$$

где $l(t)$ – смещение фронта за t – время, λ – коэффициент, который зависит от вида и концентрации наполнителя [4].

Расширение класса исследуемых веществ показало, что этот закон выполняется не всегда: иногда наблюдается более медленное движение фронта диффузии [5]. В таком случае происходят дополнительные химические реакции наполнителя с диффузантом. Интересно отметить, что подобные отклонения от закона (1) наблюдали и для других явлений: остановку движущейся границы диффузии объясняли особыми полупроводниковыми свойствами материала [6].

Данный класс диффузионно-диссипативных задач имеет ряд особенностей в формулировке и в решении [2]. Основной трудностью здесь является наличие подвижных границ, где происходят химические реакции. Примерами таких задач является классическая задача Стефана о примерзании грунта [7] и задача о диффузии реагента внутрь тела с реакционноспособным наполнителем [8].

Цель настоящей работы – построение математического аппарата, позволяющего описывать обсуждаемые явления, получение конкретных аналитических результатов, анализ экспериментальных данных.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОСТЕЙШЕЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ МАТРИЦУ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Пусть матрица содержит реакционноспособный наполнитель при концентрации φ. Проникающий в матрицу диффузант A реагирует с наполнителем так быстро, что за диффузионным фронтом уже нет непрореагировавшего наполнителя и не идет химическая реакция. В качестве конкретного примера здесь и далее мы будем рассматривать проникновение электролитов (концентрированные кислоты с высокой упругостью паров) в гидрофобные полимеры. Это приводит к некоторому специфическому выражению для концентрации диффузанта.

Распределение концентрации диффузанта A будет описываться одномерным уравнением диффузии

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D\frac{\partial^2 A}{\partial z^2}, \quad z \le l(t). \qquad (2)$$

Здесь D – коэффициент диффузии, z – пространственная координата. В общем случае D может зависеть от концентрации наполнителя φ и концентрации диффузанта A [9].

Граничные и начальное условия имеют вид

$$A|_{z=0} = a_0, \quad A|_{z=l(t)} = 0, \quad A|_{t=0} = 0, \qquad (3)$$

условие на фронте реакции

$$-D\frac{\partial A}{\partial z}\bigg|_{l(t)} = B\frac{dl}{dt}, \qquad (4)$$

где a_0 – растворимость диффузанта в матрице, характеризующая способность наполнителя поглотить диффузант: B – концентрация наполнителя, вступающего в мгновенную реакцию $A + B \longrightarrow$ недиффундирующий осадок[1].

Последнее уравнение характеризует реакцию диффузанта с наполнителем, в результате этой реакции весь поток диффузанта полностью поглощается наполнителем. Условие $A|_{l(t)} = 0$ определяет положение диффузионного фронта, на котором устанавливается динамическое равновесие (4).

Рассматриваемая модель (уравнения (2) - (4)) сводится к известной задаче Стефана, когда резкий фронт диффузии движется как $l = \lambda\sqrt{t}$ [1 - 3].

Для диффузии водных растворов кислот через полимерную пленку соотношения (3) и (4) принимают несколько иной вид. Поскольку вода проникает в полимер быстрее кислоты, диффузия молекул кислоты происходит практически в системе полимер–вода [4]. Поэтому в любой точке пленки реальная концентрация c молекул кислоты равна [2, 4]

$$c = A + a_n,$$

где A – растворимость диффузанта (свободных молекул кислоты) в полимере, a_n – концентрация (растворимость) связанных (кластеризованных) молекул кислоты. Указанный механизм подтверждается тем, что "нелетучие" кислоты (типа H_2SO_4), для которых $A = 0$, почти не проникают в гидрофобные полимеры. Тогда a_0 – равновесная концентрация "свободных" молекул кислоты в равновесном состоянии, а $B = a_n + a_\infty$, где a_∞ – максимальная "емкость" наполнителя.

Из решения задачи находится уравнение для λ

$$(a_\infty + a_n)\lambda_н = 2a_0\sqrt{\frac{D}{\pi}}e^{-\frac{\lambda_н^2}{4D_н}}\Phi^{-1}\left(\frac{\lambda_н}{2\sqrt{D_н}}\right) \qquad (5)$$

[1] Если продукт реакции обладает свойством пересыщения, то может возникать явление периодических осадков [10, 11].

(Φ – функция ошибок). Учитывая, что $a_0 < a_\infty + a_n$, получаем

$$\lambda^2 = 2D_н\frac{a_0}{a_n + a_\infty}, \qquad (6)$$

где $\lambda_н^2$, $D_н$ – величины, соответствующие матрице с наполнителем, $\lambda_н^2 < D_н$. В отсутствие наполнителя $a_\infty = 0$, $\lambda = \lambda_0$, $D = D_0$, тогда

$$\gamma = \frac{\lambda_0^2}{\lambda_н^2} = \left(1 + \frac{\alpha_\infty}{a_n}\right)\frac{D_0}{D_н}. \qquad (7)$$

Величина a_∞ пропорциональна φ, $D_0a_0 = P$, где P – проницаемость пленки, $D_н = D_0(1 - \varphi)$ [9]. Следовательно,

$$\gamma \sim (1 + a\varphi)(1 - \varphi)^{-1}, \qquad (8)$$

что близко к экспериментальным закономерностям [4, 5, 12].

ФОРМУЛИРОВКА ПОЛИХРОМАТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ МАТРИЦУ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Как мы уже говорили, во многих случаях наблюдаются отклонения от зависимости $l \sim \sqrt{t}$. Для некоторых систем показано [12], что после прохождения фронта диффузии наполнитель израсходован не полностью. Вероятно, прохождению реакции препятствует образование "корочки" продуктов реакции на поверхности включений. Появление такой оболочки приводит к уменьшению скорости реакции диффузанта с наполнителем. Точнее, следует говорить о возможности протекания двух различных процессов: первый обусловливается чисто диффузионным движением фронта реакции, а второй процесс протекает в той части образца, где фронт реакции уже прошел. Последний процесс можно рассматривать как существенно более медленный по сравнению с первым (в противном случае их не имело бы смысла разделять).

В первом приближении два физически различных процесса можно рассматривать как несколько химических реакций связывания диффузанта веществом наполнителя, каждая из которых характеризуется своей константой скорости. Минимальное число реакций в такой полихроматической задаче равно, очевидно, двум. Именно этот случай будет рассматриваться в дальнейшем.

Рассмотрим матрицу с двумя ингибиторами, реагирующими с диффузантом с константами скорости k_1 и k_2. Тогда распределения концентра-

ций диффузанта A и ингибиторов B_1 и B_2 будут описываться в общем случае системой

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - k_1AB_1 - k_2AB_2;$$
$$\frac{\partial B_1}{\partial t} = -k_1AB_1; \quad \frac{\partial B_2}{\partial t} = -k_2AB_2. \tag{9}$$

Как и раньше, будем считать, что первая реакция $A + B_1 = AB_1$ очень быстрая, т.е. для ее описания применимо приближение диффузионного фронта (см. предыдущий раздел)

$$B_1\frac{dl}{dt} = -D\frac{\partial A}{\partial z}. \tag{10}$$

В этом случае вторая реакция (медленное взаимодействие A с B_2) заведомо протекает в пространственном интервале $0 < z < l(t)$. Именно оно и определяет скорость изменения координаты фронта. Для медленной реакции примем[2] $k_2AB_2 \cong \cong k_2AB_2(0)$. Физически это соответствует предположению о невысокой скорости второй реакции, поскольку именно в таком случае изменением концентрации реагента B_2 можно пренебречь. Введем обозначения

$$\nu = k_2B_2(0); \quad \Lambda^2 = D\nu^{-1};$$
$$v^2 = 4D\nu; \quad x = vt, \tag{11}$$

где Λ – расстояние, на которое диффундирует частицы за время реакции. Тогда уравнение (9) (без слагаемого k_1AB_1, так как реакция диффузанта с B_1 предполагается мгновенной) можно записать как

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - \nu A. \tag{12}$$

Таким образом, решение полихроматической задачи сводится к рассмотрению уравнения диффузии (12) со слагаемым, в явном виде учитывающим гибель частиц (νA). Основной трудностью при решении этой задачи является отсутствие явно заданных граничных условий. А именно, если обратиться к координатной плоскости t–z (время–пространство), то видно, что кривая, на которой задается граничное условие (3), (4), сама зависит от характера решения уравнения (12). В этом состоит принципиальное отличие рассматриваемой проблемы от классических задач математической физики с заранее определенными граничными условиями. Задачи такого рода аналогичны задаче Стефана. При этом, однако, следует принимать во внимание, что к настоящему времени собственно задача Стефана решена по существу только в единственном случае, приводящем к зависимости $l \sim \sqrt{t}$. Для решения других случаев необходимо применение специальных математических методов, которые рассматриваются в Приложении (см. также работы [2, 13, 14]).

Вместе с тем уравнение (12) допускает изолированное рассмотрение предельных случаев. Первый достаточно очевиден. Он связан с областью малых времен, когда можно пренебречь гибелью диффундирующих частиц, положив член νA равным нулю. Этому предельному случаю соответствует, очевидно, классическое решение задачи Стефана.

Второй предельный случай соответствует квазистационарному движению фронта реакции. При достаточно медленном продвижении фронта можно считать, что диффузионный поток на границе формируется квазистационарно. Это означает, что в уравнении (12) можно пренебречь членом, содержащим производную по времени, и отыскивать диффузионный поток, решая уравнение

$$D\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} = \nu A \tag{13}$$

с граничным условием $A|_{l(t)} = 0$, выполняющимся в каждый момент времени.

Собственно перемещение фронта реакции при такой постановке задачи описывается граничным условием

$$-\frac{\partial A}{\partial z}\bigg|_{l(t)} = C\frac{dl}{dx}, \tag{14}$$

где координата $x = vt$. Оно означает, что дифференциально малое изменение положения фронта пропорционально потоку диффузанта, поступающего в рассматриваемую среду. Константа C в уравнении (14) определяется константой скорости "быстрой" реакции и исходной эффективной концентрацией

$$C = \frac{B_1}{D}v = 2\frac{B_1}{\sqrt{D}}\sqrt{k_2B_2(0)}. \tag{15}$$

[2] Такое приближение можно использовать, если $B_2 > A$, т.е. считать, что прохождение фронта реакции в реальном времени не влияет на значение концентрации "медленного" ингибитора. По существу, последнее неравенство может быть заменено на $B_2 > B_1$, так как возможность продвижения фронта реакции означает, что A и B_1 должны быть сравнимы по порядку величины. Такое предположение ($B_2 > B_1$) оправдано, в частности, для случая однокомпонентного ингибитора, вкрапленного в рассматриваемый полимер в виде отдельных частиц. Действительно, в этом случае взаимодействие диффузанта A и ингибитора B происходит преимущественно на поверхности частицы [12]. При этом на поверхности образуется оболочка из продуктов реакции, препятствующих проникновению диффузанта в толщу частицы. В данном случае поверхностный слой частицы допустимо отождествить с "быстрым" ингибитором, а ее внутренние слои – с "медленным". Объем сравнительно крупной частицы всегда превышает объем ее поверхностного слоя, что и обеспечивает выполнение указанного неравенства.

При строгой постановке задачи следует решать полное уравнение (12) с граничным условием (14). Однако квазистационарный случай допускает упрощенный подход, когда уравнения (13) и (14) по существу фактозируются. Рассмотрение этого случая делает весьма наглядной интерпретацию эффекта замедления волнового фронта. Однако непосредственный анализ рассмотренных выше уравнений не позволяет судить о правомочности применения квазистационарного приближения и границах его применимости. Эти вопросы вынесены в Приложение.

ОПИСАНИЕ ЭФФЕКТА ТОРМОЖЕНИЯ ВОЛНОВОГО ФРОНТА

Рассмотрим случай постоянной во времени концентрации A_0 диффузанта на внешней поверхности матрицы с наполнителем. Соответствующее решение уравнения (13) может быть записано в виде

$$A = A_0\left(e^{-\frac{z-l}{\Lambda}} - e^{\frac{z-l}{\Lambda}}\right)\left(e^{\frac{l}{\Lambda}} - e^{-\frac{l}{\Lambda}}\right)^{-1}. \qquad (16)$$

Решение (16) выбрано с учетом обращения в нуль концентрации диффузанта на линии фронта реакции.

Соотношение (16) неявно описывает зависимость A от времени, так как положение фронта реакции (координата l) изменяется во времени. Используя решение (16), можно показать, что в квазистационарном пределе смещение волнового фронта логарифмическим образом зависит от параметра x, т.е. от времени продвижения фронта. Слабую логарифмическую зависимость смещения фронта реакции от времени при больших временах можно, в известном смысле, интерпретировать как торможение фронта.

ДВИЖЕНИЕ ФРОНТА ДИФФУЗАНТА В МАТРИЦЕ С ДВУМЯ ИНГИБИТОРАМИ

Полученное в предыдущем разделе решение (см. также приложение, уравнение (П-8)) позволяет, задавая зависимость $A(z = 0) = a_0$ как функцию времени, для любых условий задачи найти зависимость l от t (l от x).

Для получения простейших соотношений рассмотрим области малых и больших времен наблюдений, т.е. в наших обозначениях области $2\Lambda\frac{dl}{dx} \gg l$ и $2\Lambda\frac{dl}{dx} \ll l$ (или $D\frac{dl}{dt} \gg k_2B_2l$ и $D\frac{dl}{dt} \ll k_2B_2l$). Первое условие означает, что скорость движения фронта диффузии значительно больше, чем скорость поглощения диффузанта вторым ингибитором. Другими словами, в области малых времен эффект реакции со вторым ингибитором мал. Второе условие означает, что соотношение скоростей является обратным.

Пусть $2\Lambda\frac{dl}{dx} \gg l$ (малые времена наблюдения). Оператор $(2\Lambda\frac{d}{dx} + 1)$ в уравнении (П-8) приложения можно заменить на $2\Lambda\frac{d}{dx}$, и выражение (П-8) приобретает вид

$$A(0, t) = C\sum_0^\infty (2\Lambda)^n \times \left(\frac{d}{dx}\right)^{n+1}\left(\frac{l^{2n+2}}{\Lambda^{2n+2}}\right)\frac{1}{(2n+2)!}. \qquad (17)$$

При $A(0, t) = \text{const}$ точным решением этого уравнения является $l^2 = \lambda^2 t$, в чем можно убедиться прямой подстановкой. При этом λ определяется выражением

$$a_0 = \frac{C\Lambda}{2}\sum_1^\infty \left(\frac{2\lambda}{\Lambda}\right)^n \frac{n!}{(2n!)} \qquad (18)$$

или

$$a_0 = B_1\sum_1^\infty \left(\frac{\lambda^2}{D}\right)^n \frac{n!}{(2n)!} = B_1F_1\left(\frac{\lambda^2}{D}\right). \qquad (18'')$$

Используя интегральное представление для F_1, получим соотношение (5). В области малых $\frac{\lambda^2}{D}$ $F_1 = \frac{\lambda^2}{2D} + \frac{1}{12}\left(\frac{\lambda^2}{D}\right)^2 + \ldots$ Учет только первого слагаемого в этом выражении для F_1 приводит к формуле (6) с заменой $a_n + a_\infty$ на B_1: $\lambda^2 = \frac{2a_0}{B_1}D\left(1 - \frac{a_0}{3B}\right)$.

Рассмотрим теперь решение в виде $l^2 = \lambda^2 t(1 - F_2\nu t)$, где $F_2\nu t$ характеризует степень отклонения зависимости $l(x)$ от классического решения. Тогда

$$F_2 = \left\{\sum_1^\infty n\left(\frac{\lambda^2}{D}\right)^{n+1}\frac{(n+1)!}{(2n+2)!}\right\} \times \left\{\sum_1^\infty (n+1)\left(\frac{\lambda^2}{D}\right)^{n+1}\frac{(n+2)!}{(2n+2)!}\right\}^{-1}. \qquad (19)$$

В области малых $\frac{\lambda^2}{D}$ $F_2 = \frac{\lambda^2}{12D}\left(1 - 0.3\frac{\lambda^2}{D} + \ldots\right)$

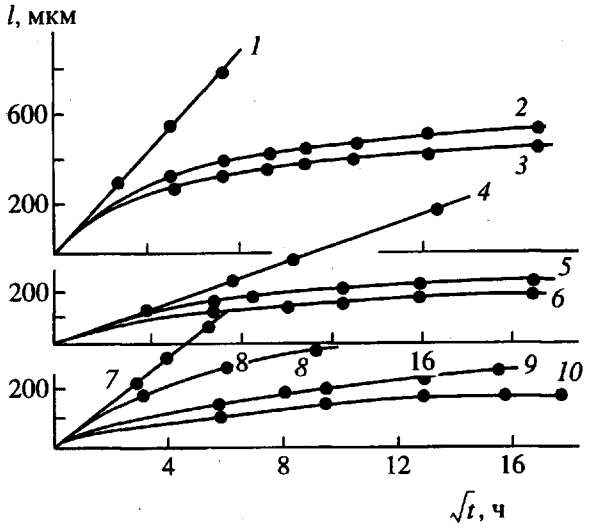

Рис. 1. Зависимость l от $\sqrt{t}$ для диффузии соляной кислоты через наполненный пентапласт. Концентрация кислоты в воде 33 (*1* - *3*, *7* - *10*) и 25% (*4* - *6*). Наполнитель оксид бария (*1* - *6*) и цинк (*7* - *10*); концентрация оксида бария 0 (*1*, *4*); 0.5 (*2*, *5*) и 1% (*3*, *6*), концентрация цинка 0 (*7*), 2 (*9*) и 5% (*10*).

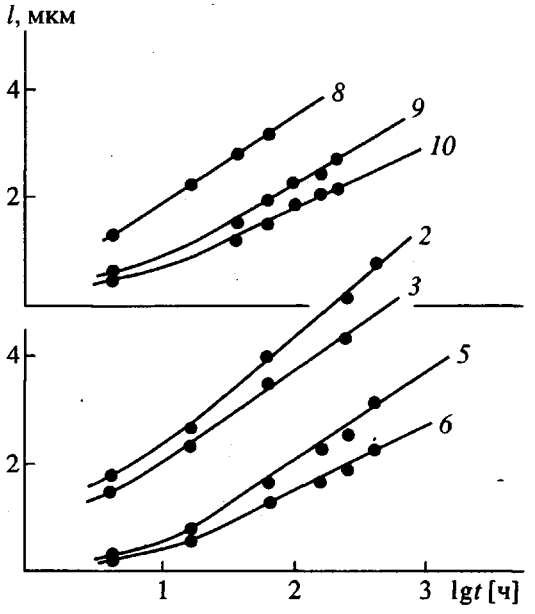

Рис. 2. Зависимость l от $\lg t$ для систем, указанных в подписи к рис. 1.

и

$$l^2 = \lambda^2 t\left[1 - \frac{\lambda^2}{12D}\left(1 - \frac{3\lambda^2}{10D}\right)k_2B_2(0)t + \ldots\right]. \quad (20)$$

Таким образом, величина $\frac{\lambda^2}{D}$ определяется отношением $\frac{2a_0}{B_1}$ (формула (18)), а отклонение зависимости $l(t)$ от обычного диффузионного закона ($l \sim \sqrt{t}$) определяется как величиной $\frac{\lambda^2}{D}$, так и величиной $\nu = k_2B_2$.

Пусть $2\Lambda\frac{dl}{dx} \ll l$ (большие времена наблюдений, диффузионный фронт продвинулся далеко). Тогда $2\Lambda\frac{d}{dx} + 1 \cong 1$ и уравнение (П-8) имеет вид

$$A(0, t) = C\frac{d}{dx}\sum_0^\infty \frac{l^{2n+2}}{\Lambda^{2n+2}}\frac{1}{(2n+2)!} = \Lambda^2 C\frac{d}{dx}\left(e^{\frac{l}{\Lambda}} - e^{-\frac{l}{\Lambda}}\right) \quad (21)$$

или

$$A(0, t) = \frac{B_1}{\nu}\frac{d}{dt}\left(e^{\frac{l(t)}{\Lambda}} - e^{-\frac{l(t)}{\Lambda}}\right). \quad (21'')$$

Если рассматривать простейший случай $A(0, t) = a_0 = \text{const}$, то

$$\frac{xa_0}{C\Lambda^2} = e^{\frac{l}{\Lambda}} + e^{-\frac{l}{\Lambda}} - 2 \quad (22)$$

и при $l \gg \Lambda$ получаем

$$l = \Lambda \ln\left(2 + a_0k_2\frac{B_2}{B_1}t\right). \quad (23)$$

Следовательно, зависимость l от времени в таком случае очень слабая – логарифмическая. Интересно отметить, что данный предельный случай соответствует решению стационарного уравнения (см. уравнение (16)). Это связано с тем, что при больших временах определяющий вклад в формирование профиля диффузанта вносит медленный ингибитор. Фронт смещается мало. Несомненно, более точный результат можно получить, учтя зависимость B_2 от t (см. уравнения (9)). Однако в данном случае получение аналитического решения затруднительно и требует использования ЭВМ.

СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Как мы уже указывали, отклонение зависимости $l(t)$ от ожидаемой ($l^2 \sim t$) наблюдалось и ранее [5, 12]. Здесь мы обсудим данные по диффузионному проникновению соляной кислоты в пленки пентапласта, наполненные оксидом бария или металлическим цинком. Композиции готовили на лабораторной шаровой мельнице, время смещения 0.5 ч. Из полученных порошковых композиций прессовали пленки толщиной от 0.1 до 0.5 мм.

Глубину проникновения кислот в пленки определяли индикаторным методом с помощью насыщенных растворов метилового желтого или метилового красного в толуоле или ацетоне. На рис. 1 представлены зависимости l от $\sqrt{t}$ для указанных систем. Видно, что с ростом t зависимости для композитов отклонятся от линейных, наблюдаемых для ненаполненных полимеров. В области больших времен зависимость $l(t)$ становится логарифмической (рис. 2)

$$l \sim \Lambda \ln t.$$

В таблице приведены величины $\lambda^2(t \longrightarrow 0)$, $\Lambda^2(t \longrightarrow \infty)$ для изучения систем.

В соответствии с полученными результатами $\lambda^2 = 2D\frac{a_0}{B_1}$ и $\Lambda^2 = \frac{D}{k_2 B_2}$. Поскольку B_1 и B_2 пропорциональны концентрации наполнителя φ, величины λ^2 и Λ^2 должны уменьшаться с ростом φ, что и наблюдается в экспериментах. При этом $\lambda^2\varphi$ практически не изменяется при изменении φ, т.е. $B_1 \sim \varphi$, в то время как B_2 практически не зависит от φ. Резкое различие λ^2 для систем с концентрацией кислоты 33 и 25% определяется концентрационной зависимостью упругости паров кислоты в водных растворах [9], так как $\lambda^2 \longrightarrow a_0$.

Параметры уравнений (1) и (23) для пентапласта

Концентрация соляной кислоты, %	Наполнитель	Концентрация наполнителя, %	$\lambda^2 \times 10^{12}$, см^2/с	$\Lambda \times 10^5$, см
33	Оксид бария	0.5	2.2	6.8
		1	1.6	5.1
25	Оксид бария	0; 5	0.2	5.1
		1.0	0.1	3.4
33	Цинк	1	0.7	5.1
		2	0.25	4.2
		5	0.1	3.0

ПРИЛОЖЕНИЕ

Строгое доказательство применимости квазистационарного приближения и эффекта замедления фронта реакции

Рассмотрение конфигурации фронта реакции в координатах пространство – время с помощью традиционных методов решения уравнений в частных производных весьма затруднено, так как вид этой кривой (на которой собственно и задаются граничные условия) сам зависит от характера решения уравнения Лапласа в рассматриваемой области. В связи с этим в настоящей работе применяли специальный математический аппарат, основанный на понятии Лапласовского спектра диффузионной задачи.

Для формулировки этого понятия исходное диффузионное уравнение (12) удобно привести к виду

$$LA = 0, \qquad (\text{П-1})$$

где оператор $L = 2\Lambda\frac{\partial}{\partial x} - \Lambda^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} + 1$. Введем сопряженный оператор

$$\hat{L}A = 0, \quad \hat{L} = 2\Lambda\frac{\partial}{\partial x} + \Lambda^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + 1 \qquad (\text{П-2})$$

($\Lambda = D\mathrm{v}^{-1}$ – определенная выше диффузионная длина). Граничные условия $A|_{l(t)} = 0$ и $\left.\frac{\partial A}{\partial z}\right|_l = C\frac{dl}{dx}$ остаются теми же, что и раньше (см. уравнения (14), (15)).

Таким образом, решение поставленной задачи сводится к отысканию функции A в некоторой области Ω, конфигурация которой определяется граничным условием (14) и собственно подлежит установлению. Граница этой области и есть кривая $l(t)$.

Наиболее наглядную формулировку Лапласовского спектра позволяет дать рассмотрение задачи, в которой область Ω ограничена осью $\overrightarrow{0x}$, отрезком $[0, z_0]$ оси $\overrightarrow{0z}$ и полупрямой l_0, параллельной оси $\overrightarrow{0x}$ и выходящей из точки z_0. Считая, что функция A является решением задачи $LA = 0$ с граничным условием $A|_{x=0} = a_0$, $\forall z \in [a, z_0]$ (ср. с формулой (3) $A|_{t=0} = 0$) и используя известные приемы, получаем для функции A следующее решение:

$$A(x, z) = \frac{2}{\Lambda}\int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty}\left\{\frac{A_+(s)}{\sqrt{s+1}}\mathrm{v}_+(s, x, z) - \frac{A_-(s)}{\sqrt{s+1}}\mathrm{v}_1(s_1 x_1 z)\right\}ds. \qquad (\text{П-3})$$

Здесь $A_\pm(s)$ – спектр, вычисленной на полуоси $\overrightarrow{0x}$:

$$A_\pm = \Lambda^2\int_0^\infty \left.\frac{\partial u}{\partial z}\right|_{z=0} e^{-\frac{sx}{2\Lambda}}dx \pm \pm\Lambda\sqrt{s+1}\int_0^\infty u|_{z=0} e^{-\frac{sx}{2\Lambda}}dx \qquad (\text{П-4})$$

и функция $v_\pm$ определяется соотношением

$$v_\pm = e^{sx \pm \sqrt{s+1}z}(2\Lambda)^{-1} \qquad (\text{П-5})$$

Таким образом, соотношения (П-3) представляет собой решение задачи в виде суперпозиции зависящих от спектрального параметра s решений $v_\pm$. Поскольку решение A определено во всей области Ω, то использование отдельной формулы для $\frac{\partial A(x, z)}{\partial z}$ теряет смысл, а так как эта производная может быть получена прямым дифференцированием соотношения (П-3) по z как по параметру. Интеграл суперпозиции (П-3) и оправдывает выбранное для $A_\pm(s)$ название "полный спектр".

Собственно говоря, развитый подход применительно к рассмотренной задаче с "прямоугольной" областью Ω не дает ничего принципиально нового по сравнению с известными [13, 14] методами. Его преимущества раскрываются при рассмотрении задач с подвижными границами, а именно при рассмотрении различных вариантов задачи Стефана. В случае, когда в задаче Стефана фигурирует единственная среда с подвижной границей, можно считать, что область Ω ограничена осью $\overrightarrow{0x}$ (время) и некоторой кривой l, пересекающей ось $\overrightarrow{0x}$ в начале координат. Эта кривая и описывает изменение границы исследуемой среды во времени (например, движение фронта реакции).

Введя функции u и $v^\pm$ как решения уравнения Lu и сопряженного ему уравнения $\hat{L}v^\pm = 0$, получим полный спектр решения диффузионно-диссипативной задачи, заданный уже не на прямой линии, а на кривой $l(t)$

$$A_\pm(s) = \int_l \{uv^\pm dz + \left(v^\pm \frac{\partial u}{\partial z} - u\frac{\partial v^\pm}{\partial z}\right)dx. \qquad (\text{П-6})$$

Соотношение (П-6) не имеет, строго говоря, смысла интегрального преобразования, совершенного над функцией u, так как эта запись осмысленна лишь постольку, поскольку u является решением уравнения Lu. Поэтому представляется целесообразным говорить об интегральном псевдопреобразовании.

Для обратного перехода от полного спектра к решению A в области Ω сохраняет силу соотношение (П-4), поскольку, как уже было показано, входящие в него функции $A_\pm(s)$ не зависят от кривой, на которой они вычислялись.

Первые два граничных условия рассматриваемой задачи ($A|_l = 0$, $\frac{\partial A}{\partial z} = C\frac{dl}{dx}$) позволяют считать формально известными на кривой решение и его первую производную. Это означает, что, зная зависимость $l(x)$, можно вычислить полный спектр решения в Ω. Само по себе третье граничное условие из (14) не позволяет вычислить полный спектр еще одним способом. Однако через него можно вычислить сумму положительной и отрицательной ветвей, которая с точностью до численного множителя совпадает с преобразованием Лапласа функции $A(x)$. Суммируя значения положительной и отрицательной ветвей с использованием формулы (14), имеем

$$-\frac{\sqrt{s+1}}{\Lambda}\int_0^\infty A(0, x)e^{-\frac{sx}{2\Lambda}}dx = C\int_0^\infty \frac{dl}{dx}\left\{e^{-\frac{sx}{2\Lambda}-\frac{\sqrt{s+1}}{\Lambda}l} + e^{-\frac{sx}{2\Lambda}+\frac{\sqrt{s+1}}{\Lambda}l}\right\}dx, \qquad (\text{П-7})$$

где C вычисляется по формуле (15).

Соотношение (П-7) формально эквивалентно дифференциальному уравнению бесконечного порядка. Действительно, разложим обе экспоненты в подынтегральном выражении в правой части в ряд Тейлора, вынося при этом за скобку общий множитель $e^{-\frac{sx}{2\Lambda}}$. Четные степени разложения при этом сокращаются и остаются только члены, пропорциональные $\sqrt{s+1}$ в нечетной степени. Производя сокращение на $\sqrt{s+1}$, легко видеть, что в левой части (П-7) остается преобразование Лапласа функции $A(0, x) = A(0, t)$. В результате обратного преобразования Лапласа имеем

$$A(0, t) = C\sum_0^\infty (2\Lambda\frac{d}{dx}+1)^n \frac{d}{dx}\left(\frac{l^{2n+2}}{\Lambda^{2n}}\right)\frac{1}{(2n+2)!}, \qquad (\text{П-8})$$

т.е. взаимосвязь между $A(0, t)$ и $l(t)$.

В простейшем случае $A(0, t) = \text{const}$ и $v \longrightarrow 0$ ($k_2 \longrightarrow 0$, нет второй химической реакции, $\Lambda \longrightarrow \infty$) уравнением (П-7) и (П-8) удовлетворяет классическое решение $l \sim \sqrt{x} \sim \sqrt{t}$, в чем можно убедиться подстановкой $l \sim \sqrt{x}$ в уравнение (П-8) или в уравнение (П-7), заменив $\sqrt{s+1}$ на $\sqrt{s}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Франк-Каменецкий Д.Л.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Изд-во АН СССР, 1967.
2. *Лобов Б.Я.* Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах М.: Наука, 1981.

3. *Гладышев Г.П., Ершов Ю.А., Шустова О.А.* Стабилизация термостабильных полимеров. М.: Химия, 1979.
4. *Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С.* Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984.
5. *Штерензон А.Л., Мулин Ю.А., Гемусова И.Е.* // Пласт. массы. 1988. № 4. С. 35.
6. *Паталах И.И., Паушкин Я.М.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 4. С. 927.
7. *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964.
8. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
9. *Гандельсман М.И., Будтов В.П., Матвеенко Р.В.* // Высок. молек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 395.
10. *Будтов В.П., Гладышев Г.П., Яновская Н.К.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 6. С. 1464, 1469.
11. *Будтов В.П., Яновская Н.К.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 10. С. 2464.
12. *Штерензон А.Л., Мулин Ю.А., Гемусова И.Б.* Синтез, модификация и применение пентапласта. Сб. науч. тр. ОНПО "Пластополимер". С-Пб., 1992.
13. *Гудмен Д.* Введение в Фурье-оптику. М.: Мир, 1980.
14. *Владимиров В.С.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1981.

Diffusion of Reactive Agent Through a Matrix Filled with Inhibitor

V. P. Budtov, M. I. Gandel'sman, Yu. A. Mulin, I. E. Suleimanov, and A. L. Shterenzon

Plastpolymer Company
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195108 Russia
State Research Institute of Hypersonic Systems
Moskovskii pr. 212, St. Petersburg, 196066 Russia
Unikhim Kristall Company
ul. 8 Marta 5, Ekaterinburg, 620206 Russia

Abstract – The problem of diffusion of a chemically active component (acid) through a polymeric composite filled with inhibitor is analyzed. The interaction of duffusant with the filler is considered as a combination of two simultaneous reactions proceeding with different rates. The solutions are obtained that describe the propagation of diffusion front by the laws $l \sim t^{0.5}$ and $l \sim \ln t$. The relations are derived between the characteristic parameters of the process and the molecular constants of substances. The results are used to describe the diffusion of hydrochloric acid through a pentaplast sample filled with barium oxide or zinc.