



Моделирование химических и экологических процессов

УДК 51-7, 544.723-725,536.21-25

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19001

Математические модели для проектирования композиционных материалов с барьерными свойствами.

Статья 2. Модели процессов массопереноса в полимерных защитных материалах

В. К. Гореленков¹✉, Д. А. Мельников¹

¹Общество с ограниченной ответственностью

«Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий», Москва, Россия,
e-mail: mail@niemi.com

Поступила в редакцию: 21.12.2020 г.; после доработки: 19.05.2021 г.; принята в печать: 31.05.2021 г.

Аннотация – Теоретические и экспериментальные результаты, полученные нами, совокупность литературных данных показали, что исследованные диффузионные системы по основным (доминирующим) процессам можно разделить на пять групп. В каждой группе по степени усложнения следует различать процессы в однослойных, поверхностно модифицированных и многослойных материалах. Все процессы характеризуются своими изменяющимися во времени концентрационными полями в материалах и видом выходных (кинетических) кривых, отражающих накопление диффузанта за материалами, т.е. каждой системе соответствует своя физическая модель процесса с характерными для нее параметрами и их численными значениями, а также соответствующая ей математическая модель. Всего выделено двадцать вариантов физических моделей процессов переноса при воздействии на материалы жидких токсичных и агрессивных сред. Для того, чтобы выделить конкретные диффузионные системы и идентифицировать их с той или иной математической моделью, разработаны тринадцать критериев. Все они отражают выявленные особенности процессов в материалах. На основании предложенных физических и математических моделей сформировано ядро расчетной системы для прогнозирования защитных свойств материалов средств индивидуальной защиты и конструирования защитных систем.

Ключевые слова: чрезвычайно опасные вещества, полимерные и композиционные защитные материалы, барьерные свойства, тепло- массоперенос, математическое моделирование.

Simulation of chemical and ecological processes

УДК 51-7, 544.723-725,536.21-25

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19001

Mathematical models for the design of composite materials with barrier properties.

Article 2. Models of mass transfer processes in polymeric protective materials

Valentin K. Gorelenkov¹✉ and Dmitry A. Melnikov¹

¹Scientific Research Institute of Elastomeric Materials and Products LLC (NIIEMI), Moscow, Russia, e-mail: mail.ru@niemi.com

Received: December 21, 2020; Revised: May 19, 2021; Accepted: May 31, 2021

Abstract – The theoretical and experimental results obtained by us, the totality of the literature data showed that the studied diffusion systems can be divided into five groups according to the main (dominant) processes. In each group, according to the degree of complication, it is necessary to distinguish between processes in single-layer, surface-modified and multilayer materials. All processes are characterized by their own time-varying concentration fields in materials and by the type of output (kinetic) curves reflecting the accumulation of diffusant behind the materials, i.e. each system has its own physical model of the process with its characteristic parameters and their numerical values, as well as the corresponding mathematical model. In total, twenty variants of physical models of transfer processes have been identified when materials are exposed to liquid toxic and aggressive environment. In order to highlight specific diffusion systems and identify them with one or another mathematical model, thirteen criteria have been developed. All of them reflect the revealed features of the processes in the materials. On the basis of the proposed physical and mathematical models, the core of the information retrieval and computational system was formed to predict the protective properties of materials for personal protective equipment and design protective systems.

Keywords: extremely hazardous substances, polymer and composite protective materials, barrier properties, heat and mass transfer, mathematical modeling.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущем сообщении 2019 года [1] нами проведен анализ современных представлений о кинетике массопереноса низкомолекулярных веществ через различные полимерные композиционные материалы, поглощающие среды, а также теплопереноса через слоистые материалы и многослойные системы. На основе этого анализа предложены подходы к моделированию процессов, учитывающие особенности их протекания во времени, наличие конкурирующих процессов в выбранных системах, изменение параметров переноса во времени и пространстве, зависимости процессов друг от друга. Выявлено, что для описания тепло- и массопереноса через полимерные (в том числе композиционные) материалы, теплозащитные покрытия, поглощающие системы к настоящему времени наработан ряд математических приемов решения уравнений, которые успешно используются в смежных областях инженерной деятельности и которые, на наш взгляд, могут быть использованы для проектирования новых защитных материалов, покрытий, поглощающих теплозащитных систем.

В данном сообщении мы ставим перед собой следующие задачи:

1. Показать основные модели исследованных нами диффузионных систем и их главные отличительные признаки.
2. Предложить для исследованных систем краевые задачи уравнений математической физики.
3. Обосновать критерии и критериальные выражения для отнесения тех или иных диффузионных систем с учетом количественных значений диффузионных параметров к той или иной группе моделей.

4. Охарактеризовать наиболее интересные из разработанных математических моделей в терминах и рамках представлений, предложенных специалистами в области тепло- и массопереноса.
5. Получить в аналитической форме математические выражения для концентрационных полей низкомолекулярных веществ в материалах исследованных диффузионных систем, выражения для потоков низкомолекулярных веществ через материалы и интегральных значений проникания на разные моменты времени.

1. Основные модели переноса и их отличительные признаки

Первая группа моделей объединяет диффузионные системы со слабым физическим взаимодействием. Процессы в однослойных или многослойных материалах протекают по «фиковскому» либо «псевдофиковскому» механизму (классическая молекулярная диффузия). Отличительными признаками этих защитных систем для однослойных пленок являются малые значения предельной величины набухания – $C^{\max} = 5 \dots 100 \text{ кг/м}^3$. Степень набухания пленок до 0,5 находится в линейной зависимости от $t^{0,5}$. Константа скорости набухания элементарного слоя полимера ($K_{\text{нэс}}$) имеет значения $(1 \dots 13) \cdot 10^{-2}, \text{ с}^{-1}$.

Численные значения коэффициентов диффузии, рассчитанные по линейным участкам кривых проникания, лежат в пределах:

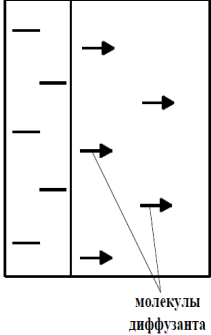
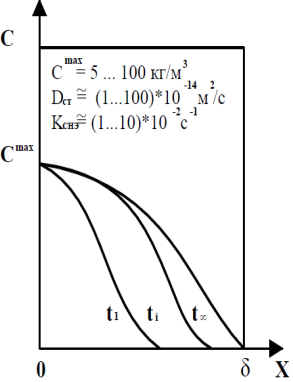
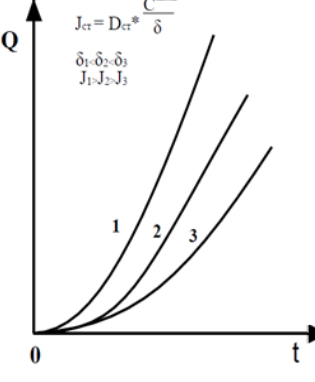
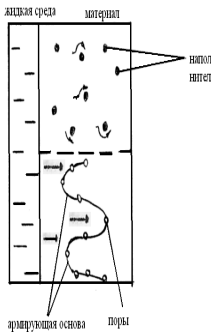
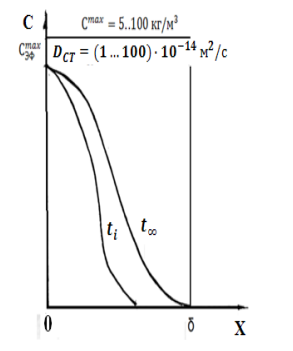
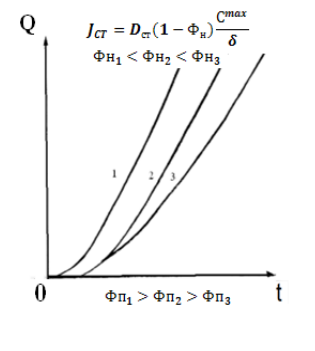
$$D_{\text{стац.}} = (1 \dots 100) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с} \quad (1)$$

Концентрационные профили низкомолекулярных веществ (НМВ) в полимере в разные моменты времени имеют сглаженный характер. При появлении НМВ за материалом и далее при установлении стационарного режима проникания концентрационный профиль в материале стабилизируется и имеет практически постоянный градиент по слою пленки. Выходные кривые имеют плавный нестационарный участок, а «тангенсы» углов наклона линейных участков кривых отражают потоки НМВ через пленки, соответствующие стационарной стадии процесса, обратно пропорциональны толщинам пленок (табл. 1, мод. 1.1; 1.2). Для многослойных систем основные признаки те же, за исключением того, что концентрационные профили в разных слоях могут иметь либо резкий переход, либо разрыв на границе раздела слоев. Распределение изученных диффузионных систем по конкретным физическим моделям представлено в таблице 1. Ряд наполненных дисперсными наполнителями и армированных материалов можно отнести также к моделям классического типа. Нами они определены как «псевдоклассические», так как в них наряду с молекулярным переносом через полимерную матрицу происходит перенос через микропустоты на границе раздела фаз полимер-наполнитель, через переходные слои с отличающейся от полимерной матрицы структурой [2–7].

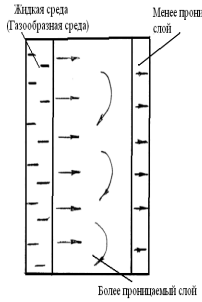
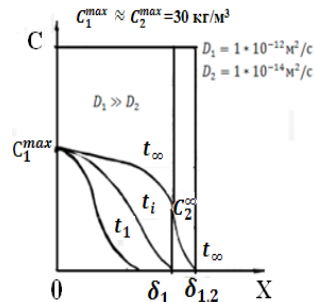
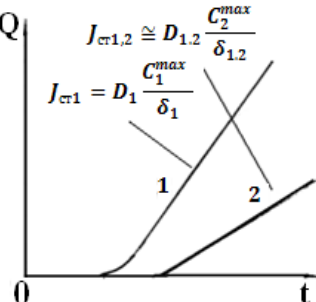
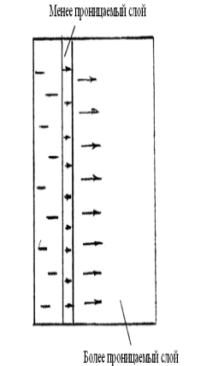
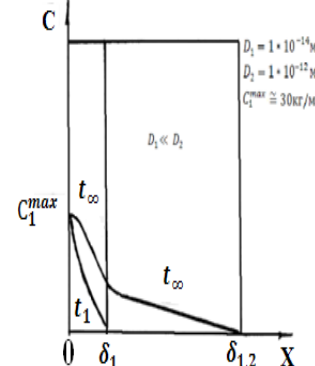
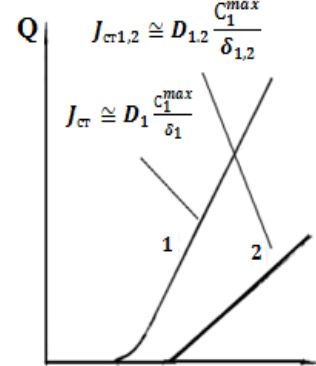
МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Таблица 1. Математическое моделирование за счет молекулярной диффузии

Table 1. Mathematical modeling due to molecular diffusion

Характеристика процесса проникания	Характеристика материалов	Диффузионные системы		Основные отличительные признаки процесса		
		Полимеры и наполнители	Диффузаны	Схематичное изображение процесса	Концентрационное поле в материале	Характер кинетических кривых проникания
1	2	3	4	5	6	7
1. Молекулярная диффузия (псевдомолекулярная диффузия)	1.1 Однослойные 1.1.1 Макро-однородные	ПЭНП – плёнки толщиной выше критической	Гексан, ДХЭ, ХССУ, бензол, НАК, ГП, хлор. Кислоты: уксусная, серная, азотная. Аммиак.	1.1.1 Классическая диффузионная модель		
			ХССУ; Гексан, ХССУ. Аммиак, хлор. Гексан, аммиак Гексан			
	1.1.2 Дисперсно наполненные (до 5...10% объемн.)	ПЭНП – плёнки + тех. углерод; + окись цинка	ХССУ (жидк.)	1.1.2 Псевдоклассическая модель		
	Армированные пористые (до 3%- доля пор по объему)	ПЭНП + капроновая сетка	ХССУ (жидк.)			

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Модели дозирующего слоя						
1. Молекулярная диффузия (псевдомолекулярная диффузия)	1.1.3 Однослойные поверхностно модифицированные	ПЭНП – плёнки, фторированные	ХССУ (жидк.)	1.1.3 Комбинированные классические модели		
						
	1.2 Многослойные	ПЭ/ПА; ПА/ПЭ; ПА/ПЭ/ПА; ПЭ/ПА/ПЭ	ХССУ (жидк.)	Комбинированные классические модели		
		ПЭ/БК; ПЭ/ПУ. ПУ/ПА/ПУ; ПЭ/ПУ/ПЭ	Аммиак, хлор (газообр.) Аммиак (пар)			

Вторая группа моделей объединяет диффузионные системы, в которых молекулярный перенос сопровождается перестройкой структуры полимера, связанной с физическим взаимодействием НМВ и макромолекул полимера и движением «псевдожидкой» среды через полимерную матрицу (табл. 1, мод. 2.1; 2.2).

Примерами таких моделей являются полиэтиленовые пленки, в поверхностных (контактирующих с жидкой фазой НМВ) слоях которых в течение относительно короткого периода времени образуется стоячая концентрационная волна, в которой происходит непрерывный переход от жидкой фазы НМВ к конденсированным (ассоциированным) молекулам и далее, по мере удаления от контактирующей поверхности, к молекулярному раствору. Концентрационный профиль проникания «псевдожидкой» среды НМВ в среду полимера имеет плавный переход. Глубина проникания конденсированной («псевдожидкой») среды в полиэтиленовой пленке обусловлена силой взаимодействия НМВ и макромолекул, макромолекул между собой и длиной сегментов макромолекул, находящихся в аморфной фазе полиэтиленовых пленок. Чем сильнее взаимодействие, тем глубже в пленке можно обнаружить конденсированную фазу НМВ. Проявление такого механизма ощутимо при контакте с достаточно тонкими (от 20 до 150 мкм) пленками. Поток через них очень высок. В зоне проникания конденсированной фазы (в зоне аномального переноса) наблюдается аморфизация надмолекулярной структуры полиэтилена. Признаком аномального переноса является неадекватно высокое по сравнению с изменением толщины пленок изменение потока через пленки.

Более ярко выражен аномальный перенос при контакте многих НМВ с эластомерными пленками [6-13].

В одних материалах концентрационная волна движется очень быстро, в других – медленно. Однако во всех случаях процессы взаимодействия заканчиваются сильным набуханием и перестройкой исходной структуры полимера. Предельная величина набухания ($C^{\max}$) становится равной для этих материалов $150...1000 \text{ кг/м}^3$. Коэффициенты диффузии ($D_{\text{ст.}}$), оцениваемые по линейным участкам кривых проникания при контакте с насыщенным паром НМВ имеют значения порядка $1 \cdot 10^{-13}...1 \cdot 10^{-12}$, при контакте с жидкой фазой – $1 \cdot 10^{-11}...1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для систем с быстрым набуханием полимера константа времени половинного набухания ($K_{\text{нэс}}$) элементарного слоя равна $(5...10) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Для систем с медленным набуханием полимера константа времени половинного набухания элементарного слоя – $(1...10) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Концентрационные профили НМВ в быстро набухающих полимерах имеют резко выраженную форму волны (фронта), движущейся к тыльной границе материала. Поскольку в первом приближении считаем, что скорость движения фронта набухания до его остановки у тыльной поверхности материала постоянна, то численные значения ее ориентировочно равны $V = \delta / t_{\text{честац.}} = (1...10) \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$.

Выходные кривые проникания, по мере увеличения толщины пленок (использования более толстых пленок), смещаются параллельно друг другу вдоль оси времени вправо. Потоки НМВ через материалы на стационарной стадии определяются коэффициентом массоотдачи.

Концентрационные профили в пленках для систем с медленным набуханием более сглажены. Выходные кривые более растянуты на нестационарных стадиях проникания. Однако участки кривых, соответствующие стационарной стадии, также становятся параллельными друг другу и смещаются вдоль оси времени, как и в предыдущем случае. Стационарные потоки также определяются коэффициентом массоотдачи НМВ из полимера в поток газа-носителя либо в сорбционную подложку и градиентами концентрации в замыкающем слое материала.

Аналогично изложенному протекание процесса в многослойных материалах, когда из-за сильного физического взаимодействия в одном из слоев происходит, наряду с диффузией, движение фронта набухания. В таблице 1, модели 2.2.1; 2.2.2 указаны конкретные системы полимер-диффузанта, изученные нами, показаны отличительные признаки процессов.

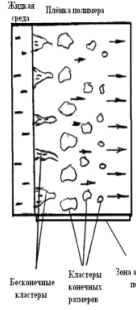
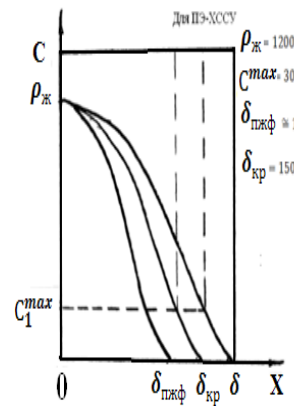
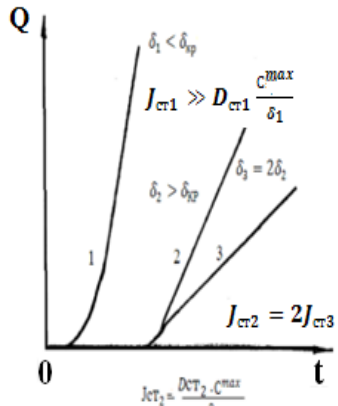
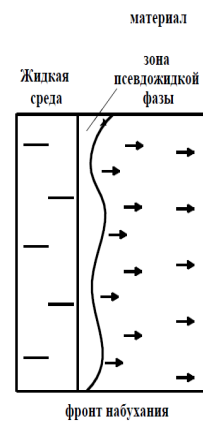
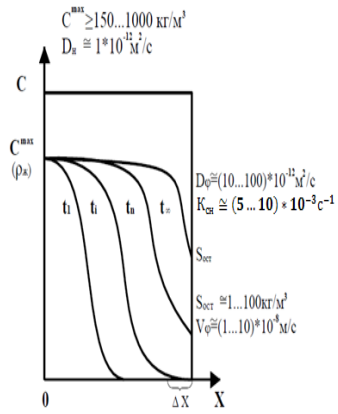
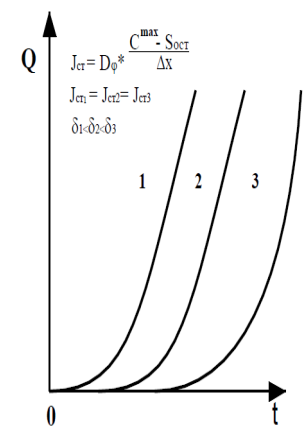
К третьей группе моделей (табл. 1, мод. 3.1; 3.2) относятся системы, в которых помимо диффузии происходит достаточно заметная сорбция молекул диффузанта либо на активных центрах полимера (когда сама сорбция существенно не снижает межмолекулярного взаимодействия макромолекул, когда нет избытка НМВ), либо на частицах адсорбента или на частицах сорбирующего полимерного наполнителя. Величина сорбции S (для учета этого фактора) должна быть либо больше $S^{\max}$, либо соизмерима с ней. Например, $S^{\max}$ активного угля, введенного в полиэтилен, равна 120 кг/м^3 . $S^{\max}$ ПЭНП по ХССУ равна 30 кг/м^3 . Содержание сорбента Φ_n равно 2,5...7,5% об. В этом случае сорбцию необходимо учитывать, так как усредненная сорбционная емкость в материале изменяется от 3 до 9 кг/м^3 , что больше либо равно 10% от $S^{\max}$ [8, 14, 15]. С учетом относительно невысокой точности воспроизведения экспериментальных результатов во многих диффузионных системах такой ориентир на 10% оправдан (табл. 1, мод. 3.1.1; 3.1.2).

В случае, когда активный уголь (или другой сорбент) вводится в сильно набухающий полимер, например, резину на основе натурального каучука, процессы сорбции учитывать в модели не имеет смысла, т.к. $S^{\max}$ равно 120 кг/м^3 ; $S^{\max}$ равны 800 и 1200 кг/м^3 для ХССУ и НАК соответственно. Поэтому введение даже 50% об. активного угля даст усредненное значение величины сорбции 60 кг/м^3 , что менее 10% от $S^{\max}$.

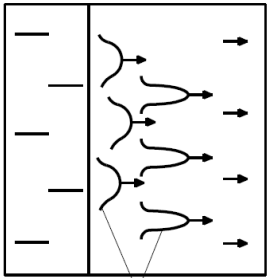
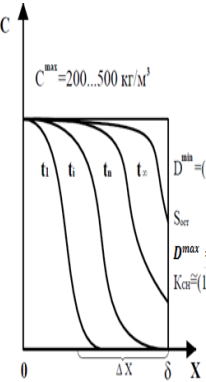
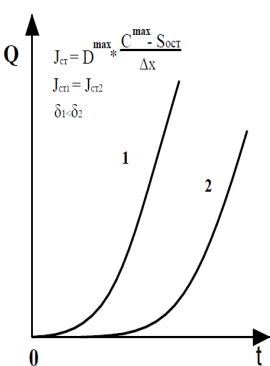
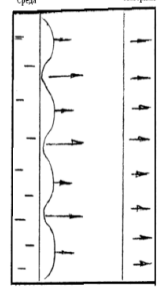
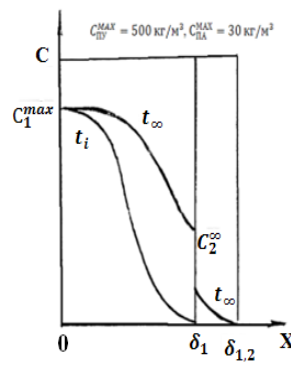
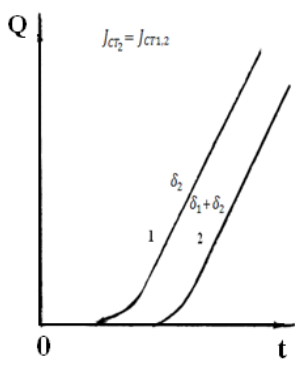
Необходимо учитывать условия поступления НМВ в сорбирующий полимер. При контакте пленок, имеющих полярные гетерогруппы, например, ПУ или БНК пленок, с паром ХССУ скорость поступления молекул диффузанта в пленки соизмерима со скоростью сорбции активными группами. В этом случае системы и процессы в них соответствуют моделям с сорбцией диффузанта (табл. 1, мод. 3.1.3) [8, 11, 12].

МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Продолжение таблицы 1

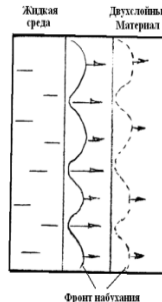
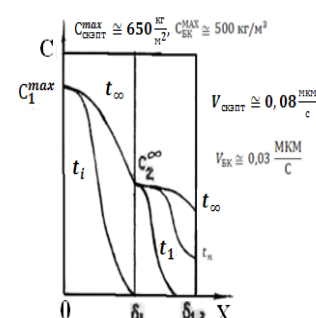
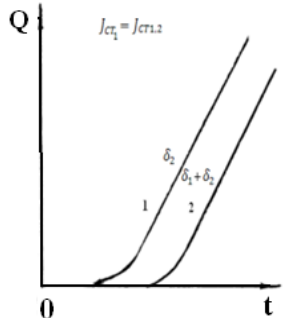
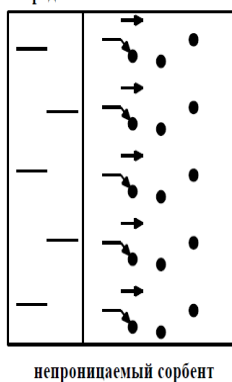
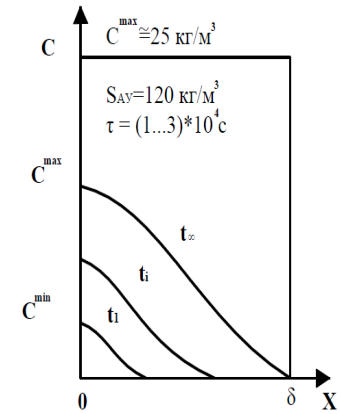
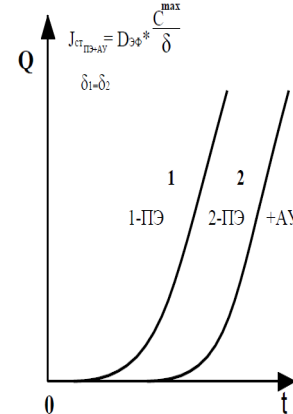
1	2	3	4	5	6	7
Модели массопереноса с диффузией, сопровождаемой движением псевдожидкой среды						
2. Диффузия, сопровождаемая изменением структуры полимера и переносом псевдожидкой среды	2.1 Однослойные	Быстрое набухание поверхностного слоя		2.1.1.1 Модель аномального переноса через поверхностный слой		
	2.1.1 Макро-однородные	ПЭ – пленки при толщине менее критической	Гексан, бензол, ХССУ, ГП, ДХЭ (жидкие)			
		Быстрое набухание материала		2.1.1.2 Модель с движением фронта набухания		
		БК – пленки	Гексан, ДХЭ, Бензол (жидк.)			

Продолжение таблицы 1

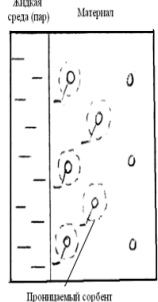
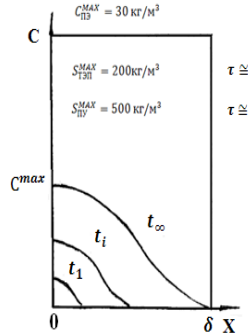
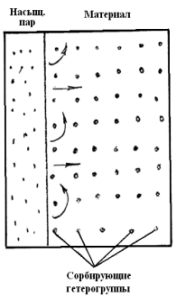
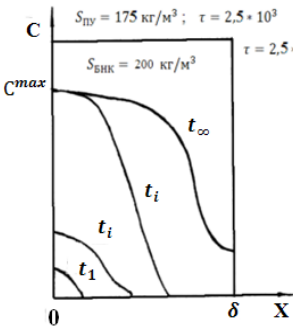
1	2	3	4	5	6	7
2. Диффузия, сопровождаемая изменением структуры полимера и переносом псевдожидкой среды	2.1.1 Макро-однородные	Медленное набухание		2.1.1.3 Модель с переменным коэффицентом диффузии		
		БК – пленки	ХССУ, ГП, уксусная и серная кислоты (жидкие)	Жидкая среда материал  формирование зоны псевдожидкостной фазы  $C^{\max}=200...500 \text{ кг/м}^3$ $D^{\min}=(1...10)*10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ $S_{\text{ср}}$ $D^{\max}=(1...10)*10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ $Ka \approx (1...10)*10^4 \text{ с}^{-1}$  $J_{\text{ср}}=D^{\max}*\frac{C^{\max}-S_{\text{ср}}}{\Delta X}$ $J_{\text{ср1}}=J_{\text{ср2}}$ $\delta_1*\delta_2$		
	2.2 Многослойные	Быстрое набухание внешнего слоя		2.2.1 Модели с движением фронта набухания во внешних слоях		
		ПУ/ПА СКЭПТ/БК	ХССУ (жидк.)	Жидкая среда двухслойный материал  фронт набухания  $C_{\text{ПЭ}}^{\max}=500 \text{ кг/м}^3, C_{\text{ПА}}^{\max}=30 \text{ кг/м}^3$  $J_{\text{ср2}}=J_{\text{ср1,2}}$		

МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Продолжение таблицы 1

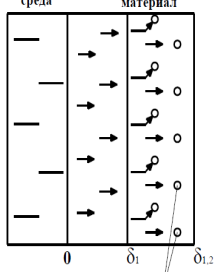
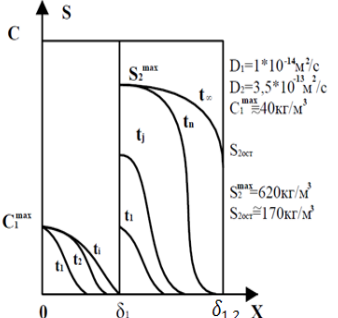
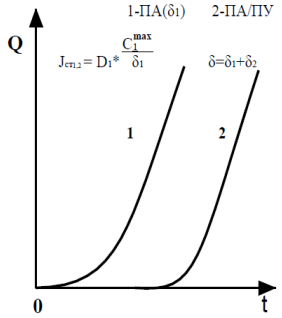
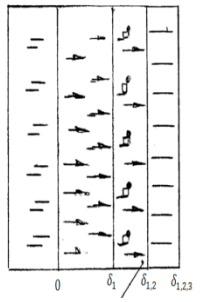
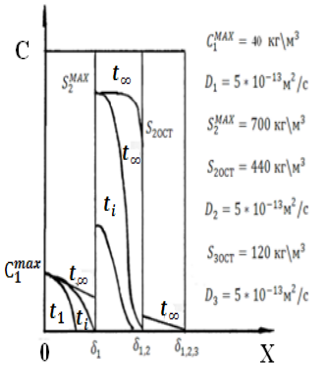
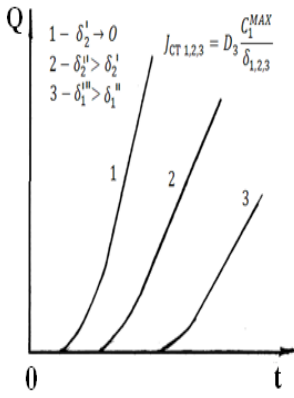
1	2	3	4	5	6	7
2. Диффузия, сопровождаемая изменением структуры полимера и переносом псевдожидкой среды	2.2 Многослойные	Быстрое набухание различных слоев		2.2.2 Модели с последовательным движением фронта набухания в контактирующих слоях		
		СКЭПТ/БК	ГП (жидк.)			
Модели массопереноса, осложненного дополнительной сорбцией						
3. Диффузия, осложненная дополнительными сорбционными процессами	3.1 Однослойные	Сорбция непроницаемыми наполнителями		3.1.1 Модель с переменной концентрацией		
		ПЭ + активный уголь	ХССУ (жидк.)			

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
3. Диффузия, осложненная дополнительными сорбционными процессами	3.1 Однослойные	Сорбция полимерной гетерофазой		3.1.2 Модель с переменной концентрацией и изменением объемной доли непроницаемой гетерофазы		
		ПЭ+ТЭП ДВС; ПА+ПУ; БК+ПХП	ХССУ (жидк.)	 Жидкая среда (пар) Материал Проникающий сорбент	$C_{\text{ПЭ}}^{\text{MAX}} = 30 \text{ кг/м}^3$ $S_{\text{ТЭП}}^{\text{MAX}} = 200 \text{ кг/м}^3$ $S_{\text{ПУ}}^{\text{MAX}} = 500 \text{ кг/м}^3$ $\tau \cong 2 \cdot 10^3 \text{ с}$ $\tau \cong 3 \cdot 10^3 \text{ с}$	 $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3$; $S_{\text{ПУ}} > S_{\text{ТЭП}}$ 1 – ПЭ+ТЭП 2 – ПЭ 3 – ПЭ+ПУ
		Сорбция полярными гетерогруппами макромолекул		3.1.3 Модель с сорбцией диффузанта		
		ПУ; БНК; БК; ПБК; НК; ХПК	ХССУ (жидк.)	 Насыщ. пар Материал Сорбирующие гетерогруппы	$S_{\text{ПУ}} = 175 \text{ кг/м}^3$; $\tau = 2,5 \cdot 10^3$ $S_{\text{БНК}} = 200 \text{ кг/м}^3$ $\tau = 2,5 \cdot 10^4$	 $S_1 < S_2$; $J_{\text{СТ}} = D_{\text{СТ}} \frac{C^{\text{MAX}}}{\delta}$ 1 2

МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

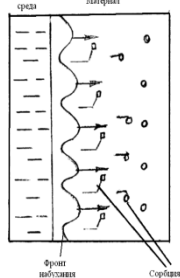
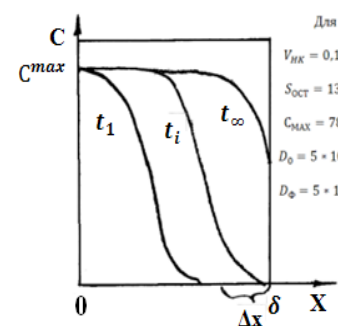
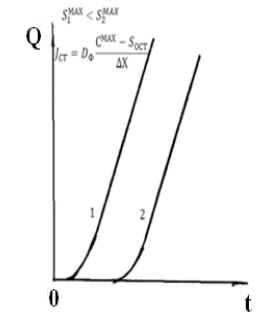
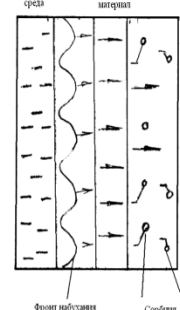
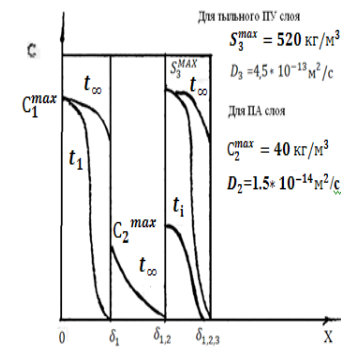
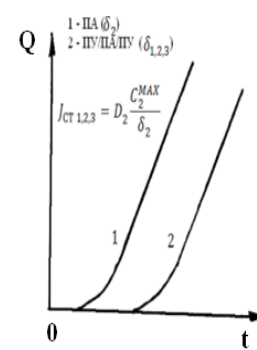
Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
3. Диффузия, осложненная дополнительными сорбционными процессами	3.2 Многослойные	Сорбция полярными гетерогруппами макромолекул тыльного слоя		3.2.1 Модель сорбций диффузанта в тыльном слое		
		ПА/ПУ ПЭ/ПУ БК/БНК	ХССУ (жидк.)	 Жидкая среда Двухслойный материал 0 δ_1 $\delta_{1,2}$ сорбирующие гетерогруппы	 $D_1 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ $D_2 = 3,5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ $C_1^{\text{max}} \approx 40 \text{ кг/м}^3$ $S_2^{\text{max}} \approx 620 \text{ кг/м}^3$ $S_{\text{догт}} \approx 170 \text{ кг/м}^3$	 1-ПА(δ_1) 2-ПА/ПУ $J_{\text{ст},2} = D_1 \cdot \frac{C_1^{\text{max}}}{\delta_1}$ $\delta = \delta_1 + \delta_2$
		Сорбция полярными гетерогруппами макромолекул среднего слоя		3.2.2 Модель с локализованной сорбцией		
		ПЭ/ПУ/ПЭ ФК/ХПК/БК	ХССУ (жидк.) ХССУ (пар)	 Жидкая среда Трёхслойный материал 0 δ_1 $\delta_{1,2}$ $\delta_{1,2,3}$ Сорбирующие гетерогруппы	 $C_1^{\text{MAX}} = 40 \text{ кг/м}^3$ $D_1 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ $S_2^{\text{MAX}} = 700 \text{ кг/м}^3$ $S_{\text{догт}} = 440 \text{ кг/м}^3$ $D_2 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ $S_{\text{догт}} = 120 \text{ кг/м}^3$ $D_3 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$	 1 - $\delta_1^I \rightarrow 0$ 2 - $\delta_2^{II} > \delta_2^I$ 3 - $\delta_1^{III} > \delta_1^{II}$ $J_{\text{ст},2,3} = D_3 \frac{C_1^{\text{MAX}}}{\delta_{1,2,3}}$

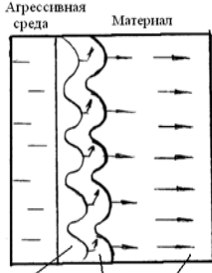
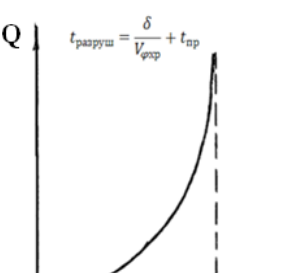
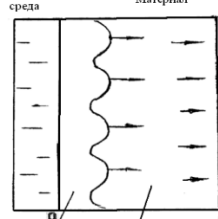
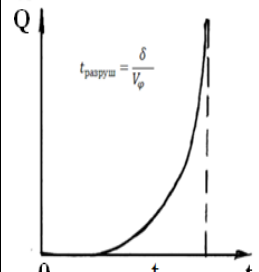
В тех случаях, когда пленки, способные к активной сорбции, контактируют с жидкой фазой НМВ, из-за избытка последнего необходимо учитывать и сорбцию и движение фронта набухания. Кроме того, в многослойных материалах эти процессы надо учитывать в разных слоях. Таким образом, переходим к четвертой группе моделей переноса - моделям с молекулярной диффузией, сорбционными процессами и движением «псевдожидкой» среды (см. табл. 1, мод. 4.1; 4.2). Наконец пятая группа моделей проникания объединяет модели, в которых в результате сильного физического либо химического взаимодействия агрессивной среды и полимера (компонентов материала) материал необратимо разрушается. Процесс разрушения может идти с поверхности контакта, либо в объеме материала в зависимости от соотношения скоростей диффузии и разрушения (табл. 1, мод. 5.1; 5.2) [9, 10, 12, 13].

МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

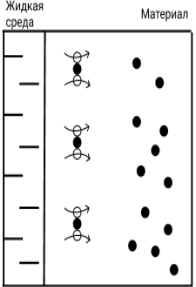
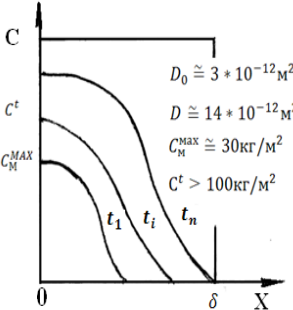
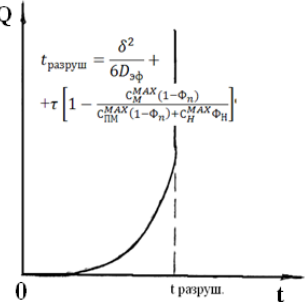
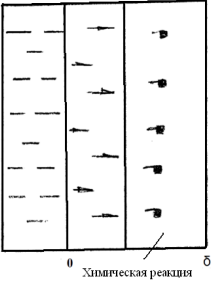
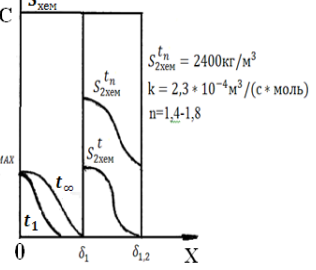
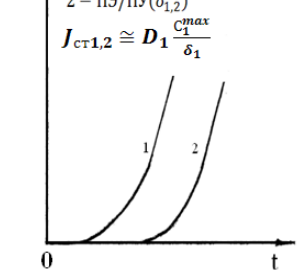
Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
4. Диффузия, осложненная дополнительной сорбцией, изменением структуры полимера и движением псевдожидкой фазы	4.1 Однослойные	Набухание полимерной матрицы, сорбция на гетерогруппах или в гетерофазе		4.1 Модель с движением фронта набухания и сорбцией		
		ПБК; ХПК; НК; БНК; ПУ	ХССУ (жидк.)		 Для НК $V_{НК} = 0,17 \text{ мкм/с}$ $S_{ОСТ} = 130 \text{ кг/м}^3$ $C_{МАХ} = 780 \text{ кг/м}^3$ $D_0 = 5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ $D_\Phi = 5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$	
	БК } + АУ ПУ }	ХССУ (жидк.)				
	4.2 Многослойные	Набухание и сорбция в разных слоях	ПУ/ПА/ПУ БНК/БК/БНК	ХССУ (жидк.)	4.2 Модель с движением фронта набухания и сорбцией в различных слоях материала	
					 Для пыльного ПУ слоя $S_3^{MAX} = 520 \text{ кг/м}^3$ $D_3 = 4,5 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ Для ПА слоя $C_2^{max} = 40 \text{ кг/м}^3$ $D_2 = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Модели массопереноса, сопровождаемого разрушением материалов						
5. Диффузия, сопровождаемая изменением структуры за счет физического и химического взаимодействий и разрушением материала	5.1 Однослойные	Химическая реакция во внешней кинетической области		5.1.1 1 Модель с движением фронта разрушения за счет химической реакции		
	5.1.1 Макро-однородные	БК	Азотный тетроксид, азотная кислота	 C_2^{max} t_1 t_i t_n δ X $V_{кр} = 0,01 \frac{\text{МКМ}}{\text{с}}$ $V_{кр} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$	 Q $t_{разруш} = \frac{\delta}{V_{фр}} + t_{пр}$ 0 $t_{разруш}$ t	
		ПУ	Хлор			
		Химическая реакция в диффузионо-кинетической области		5.1.1.2 Модель с движением фронта набухания и химической реакцией		
		ПУ	Азотная кислота, уксусная и соляная кислоты, ГП	 δ X C^{max} t_1 t_i t_n $C^{MAX} = 400 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ $V_{\phi} = 0,15 \frac{\text{МКМ}}{\text{с}}$ $K_{кр} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$	 Q $t_{разруш} = \frac{\delta}{V_{\phi}}$ 0 $t_{разруш}$ t	

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
5. Диффузия, сопровождаемая изменением структуры за счет физического и химического взаимодействий и разрушением материала	5.1.2 Наполненные	Сильное физическое взаимодействие НМВ – полимер, приводящее к нарушению адгезионного взаимодействия полимер-наполнитель		5.1.2.1 Модель с учетом нарушения адгезионного контакта		
		ПЭ-каолин	ХССУ (жидк.)			
	5.2 Многослойные	Химическая реакция в объеме второго слоя		5.2 Модель с химической реакцией во втором слое		
		ПЭ/ПУ	Азотная кислота			

Примечание. Список сокращений:

АТЖ- агрессивные технические жидкости; АУ- активный уголь; БК- бутылкаучук; БНК- бутадиеннитрильный каучук; ДХЭ-дихлорэтан; ДВС - ТЭП- дивинилстирольный термоэластопласт; НАК- нитрил акриловой кислоты; НМВ- низкомолекулярное вещество; ГП- гидразиновые производные; НК- натуральный каучук; ПА- полиамид; ПХП- полихлоропрен; ПУ- полиуретаны; ПЭ- полиэтилен; ПЭНП- полиэтилен низкой плотности; СКИ- синтетический каучук изопреновый; СКЭПТ- этиленпропиленовый тройной каучук; ХССУ- хлорсерусодержащие углеводороды; ХПК- хлоропреновый каучук; ФК- фторкаучук.

2 Уравнения процессов и критериальные выражения для выбора математических моделей массопереноса

Классические диффузионные процессы проникания описываются законами Фика. Потоки НМВ в полимерной пленке математически записываются в форме первого закона Фика, изменения концентрации НМВ в пленке – в форме второго закона Фика. В качестве критерия, который указывает на соответствие процесса проникания «фиковской» («псевдофиковской») модели, нами предложен диффузионный критерий K_D (табл. 2), который определяется как отношение значений коэффициентов диффузий, рассчитанных двумя способами, исходя из одной и той же модели-по стационарному потоку - $D_{\text{стац}}$:

$$D_{\text{стац}} = J_{\text{стац}} \cdot \delta / C^{\text{max}} \quad (2)$$

и по формуле Дайнеса-Баррера:

$$D_{\text{Д-Б}} = \delta^2 / 6 \tau_z. \quad (3)$$

Если отношение значений коэффициентов диффузий ($D_{\text{стац.}}/D_{\text{Д-Б}}$) с точностью 0,9 и выше дают значения K_D , близкие к единице, то считаем, что реальный процесс проникания происходит по механизму молекулярной (псевдомолекулярной) диффузии (табл. 2, мод. 1.1.1).

Кроме того, при этом должно соблюдаться соотношение:

$$\text{формула } M_t / M_{\infty} = (4/5) (D/\pi)^{0,5} t^{0,5} = 0,5 \quad (4)$$

Если K_D меньше 0,9 или больше 1,1, то в изучаемой системе наблюдаются отклонения от модели Фика. При этом необходимо также учитывать численное значение предельной величины набухания C^{max} для систем, относимых нами к классическим диффузионным системам, C^{max} должно быть меньше 100 кг/м³.

При выборе модели переноса помимо критерия переноса необходимо учитывать точность эксперимента (точность оценки параметров процесса проникания). Точность оценок потоков, коэффициентов диффузии, предельных величин набухания, толщин материалов зависит как от методик исследования, так и от способов изготовления материалов. Экспериментальные методики, используемые нами, дают точность оценки, например, потоков НМВ через ПЭНП-пленки 30...50% при вероятности 0,9. Определение значений коэффициентов диффузии при той же вероятности дает доверительный интервал плюс-минус 25...30%. Поэтому на втором этапе выбора модели переноса с использованием эксперимента надо учитывать доверительный интервал значений потоков, коэффициентов диффузии, предельных величин набухания и других параметров. Если расчетная кривая кинетики проникания, полученная по соответствующей математической модели, с использованием средних значений параметров попадает в доверительный интервал экспериментальной кривой, то можно считать, что модель соответствует реальному процессу. Если расчетная кривая заходит за доверительный интервал, то либо какие-то из параметров оценены с ошибкой, либо в модели не учтены сопутствующие переносу процессы, и модель не соответствует реальной системе. Необходимо в этом случае обосновывать выбор другой модели.

Таблица 2. Основные уравнения процессов массопереноса по предложенным моделям и критериальные выражения

Table 2. Basic equations of mass transfer processes according to the proposed and criterion expressions

Модель	Основное уравнение и выбранная область пространства	Критериальные уравнения
1.1.1	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta; t > 0$	Диффузионный критерий K_D $K_D = \frac{D}{D_{д-б}} = \frac{J \delta}{C^{max}} / \frac{\delta^2}{6\tau_3} = \frac{J6\tau_3}{C^{max}\delta^2}$ $0,9 \leq K_D \leq 1,1$
1.1.2	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta \Phi \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta; t > 0$	$K_D = \frac{D \Delta \Phi}{D_{д-б}} = \frac{J \delta}{C^{max}} / \frac{\delta^2}{6\tau_3} = \frac{J6\tau_3}{C^{max}\delta^2}$ $0,9 \leq K_D \leq 1,1$
1.1.3	1. $D_1 > D_2$ $\left. \frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta_1; \frac{\partial C}{\partial x} \right _{x=\delta_1} = 0 ; t > 0$ $\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta_2;$ $C(x,t) \Big _{x=\delta_1} = f(D_1, \delta_1, t); t > 0$ 2. $D_2 > D_1$ $\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta_1; t > 0$ $\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; J(x,t) \Big _{x=\delta_1} = f(D_1, \delta_1, t)$ $t > 0; \delta_1 < x < \delta_2$	Потоковый критерий K_j $K_j = J_1/J_2; K_j > 1,1$ $K_j = J_1/J_2; K_j < 0,9$

Продолжение таблицы 2

Модель	Основное уравнение и выбранная область пространства	Критериальные уравнения
2.1.1.1	$J = J_{\text{acc}} \exp\left(-\frac{\delta}{\lambda}\right) + \frac{J_{\text{мол}}\delta_{\text{кр}}}{\delta}; 0 < \delta < \delta_{\text{кр}}$ λ - величина, характеризующая среднюю длину пробега ассоциата до его иммобилизации, м; δ - толщина зоны аномального переноса в пленке, м	Пространственный критерий K_{δ} $K_{\delta} = \frac{\delta}{\delta_{\text{кр}}} \leq 1; \delta = -\lambda \ln \frac{0,1}{(10^{5,8(N_c-1)} - 1)};$ Критерий аномального переноса K_j $K_j = \frac{J_{\text{acc}}}{J_{\text{мол}}}; K_j < 0,1 \text{ молекулярный перенос};$ $0,1 \leq K_j \leq 10$ – смешанный механизм; $K_j > 10$ – перенос по псевдожидкой среде и перенос ассоциатов;
2.1.1.2	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x}; 0 < x < \delta_1; t > 0$	Диффузионно-конвективный критерий K_{DV} $K_{DV} = \frac{V\delta}{D_0}; 0,1 \leq K_{DV} \leq 10; \text{ При } V = \frac{dD}{dx} \rightarrow V = \frac{\Delta D}{\Delta x};$ $\frac{D_0}{D_{\phi}} < 0,1$
2.1.1.3	$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta; t > 0$ $D = D^{\min} + (D^{\max} - D^{\min})(1 - \exp[-t/\tau])$	Диффузионно-релаксационный критерий K_{DR} $K_{DR} = \frac{D^{\min}}{D^{\max}}; 0,1 \leq K_{DR} \leq 0,9$
2.2.1	$1. \frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_1 \frac{\partial C}{\partial x}; 0 < x < \delta_1; t > 0$ $\left. \frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; C(x, t) \right _{x=\delta_1} = f(D_1, V_1, \delta_1, t); 0 < x < \delta_2$ $2. \frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_1 \frac{\partial C}{\partial x}; 0 < x < \delta_1; t > 0;$ $\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_2 \frac{\partial C}{\partial x}; 0 < x < \delta_2; t > 0$	Диффузионно-конвективный критерий K_{DV} $1. K_{DV_1} = \frac{V_1 \delta_1}{D_1}; 0,1 \leq K_{DV_1} \leq 10;$ $K_{DV_2} = \frac{V_1 \delta_2}{D_2}; 0,1 \leq K_{DV_2} \leq 0,9;$ При $D_2/D_1 < 0,9$ $2. K_{DV_1} = \frac{V_1 \delta_1}{D_1}; 0,1 \leq K_{DV_1} \leq 10;$

Продолжение таблицы 2

Модель	Основное уравнение и выбранная область пространства	Критериальные уравнения
	$J(x, t) \Big _{x = \delta_1} = f(D_1, V_1, \delta_1, t)$	$K_{DV_1} = \frac{V_2 \delta_2}{D_2}; 0,1 \leq K_{DV_2} \leq 10;$ При $V_2/V_1 < 0,9; D_2/D_1 < 0,9$
3.1.1	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \tau \frac{\partial^2 C}{\partial t^2}; 0 < x < \delta; t > 0;$ $C(x, t) \Big _{x=0} = C^{\max}(1 - \varphi_H) - KS^{\max} \varphi_H \exp[-t/\tau]$	Концентрационный критерий $K_{RC}^{\varphi_H}$ $K_{RC}^{\varphi_H} = \frac{J_D}{J_S} = \frac{D_H C^{\max} \tau}{\varphi_H S^{\max} \delta^2}; 0,1 \leq K_{RC}^{\varphi_H} \leq 10$
3.1.2	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \tau \frac{\partial^2 C}{\partial t^2}; 0 < x < \delta; t > 0$ $C(x, t) \Big _{x=0} = \left\{ C^{\max} - \frac{KS_H \varphi_H^{\min}}{1 - \varphi_H^{\min}} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right] \right\} \cdot \{1 - \varphi_H^{\min} - (\varphi_H^{\max} - \varphi_H^{\min}) \exp[-t/\tau]\}$	Концентрационный критерий $K_{RC}^{\varphi_H(t)}$ $K_{RC}^{\varphi_H(t)} = \frac{J_D}{J_S} = \frac{D_H C^{\max} \tau}{(\varphi_H^{\max} - \varphi_H^{\min}) \delta^2 S^{\max}}; 0,1 \leq K_{RC}^{\varphi_H(t)} \leq 10$
3.1.3	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t}; 0 < x < \delta; t > 0$ $SS = SS_0(1 - \exp[-t/\tau])$	Диффузионно-сорбционный критерий K_{DS} $K_{DS} = \frac{J_D}{J_S} = \frac{DC^{\max} \tau}{\delta^2 S^{\max}}; 0,1 \leq K_{DS} \leq 10$
3.2.1	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta_1; t > 0$ $\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{S_2^{\max}}{\tau} \exp[-t/\tau]; 0 < x < \delta_2; t > 0$	Диффузионно-сорбционный критерий K_{DS2} $K_{DS2} = \frac{J_{CTt}}{J_S} = \frac{D_1 C_2^{\max}}{\delta_1} / \frac{S_2^{\max}}{2\tau} \delta_2 = \frac{D_1 C_1^{\max} 2\tau}{\delta_1 \delta_2 S_2^{\max}};$ $0,1 \leq K_{DS2} \leq 10;$

Продолжение таблицы 2

Модель	Основное уравнение и выбранная область пространства	Критериальные уравнения
	$KD_1 \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right _{x=\delta_1} = D_2 \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right _{x=\delta_1} + \frac{S_2^{\max}}{2\tau} \delta_2 \exp[-t/\tau]$	При $D_2/D_1 < 0,9$
3.2.2	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{1;3} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - q_S \Delta(x - \delta_1); 0 < x < \delta_2; t > 0$ $q_{S2} = (S_2^{\max}/C_{1;3}^{\max} - 1)(1 - C_{\delta_1}/C_{1;3}^{\max}) \frac{D_{1;3} C_{1;3}^{\max}}{\delta_2} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]$	Диффузионно-сорбционный критерий K_{DS} $K_{DS} = \frac{J_{CT\Sigma}}{q_S} = \frac{D_{1;3} C_{1;3}^{\max} \tau}{\delta_2^2 S_2^{\max}}; 0,1 \leq K_{DS} \leq 10$
4.1	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial SS}{\partial t} - V \frac{\partial C}{\partial x}; 0 < x < \delta; t > 0$	Сорбционно-конвективный критерий K_{SV} $K_{SV} = \frac{J_S}{J_V} = \frac{S^{\max} \delta}{\tau V C^{\max}}; 0,1 \leq K_{SV} \leq 10; \text{ При } \frac{V\delta}{D} \approx 1$
4.2	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; 0 < x < \delta_2; t > 0;$ $C(x, t) \Big _{x=0} = C_2^0 \left(1 - \exp\left[-t/\tau_1\right] \right);$ $C(x, t) \Big _{x=\delta_2} = C_2^{\delta_2} \left(1 - \exp\left[-t/\tau_2\right] \right)$	Релаксационный критерий K_R $K_{R1} = \frac{D_2}{V\delta_2} < 0,1;$ $K_{R2} = \frac{J_{S3}}{J_{D2}} = \frac{S^{\max} \delta_3 \delta_2}{\tau D_2 C^{\max}} < 0,1$

Окончание таблицы 2

Модель	Основное уравнение и выбранная область пространства	Критериальные уравнения
5.1.1.1	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - q_{\text{хем}} \Delta \left[x - \frac{\delta(t-t_1)}{t_2-t_1} \right];$ $0 < x < \delta; t_1 < t < t_2$	Кинетический критерий K_K $K_K = \left(\frac{J_D}{q_{\text{хем}} \delta} \right) x \left(\frac{V_D}{V_q} \right) = \frac{D^2 C^{\max} (t_2 - t_1)}{q_{\text{хем}} \delta^4}; K_K < 0,1$
5.1.1.2	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - KC - V \frac{\partial C}{\partial x};$ $0 < x < \delta; t > 0$	Диффузионно-хемосорбционный критерий K_{DS} $K_{DS} = \frac{J_{CT}}{J_V} = \frac{D}{(1+K)\delta V}; 0,1 \leq K_{DS} \leq 10$
5.2	$\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - KS_{\text{хем}}^{\max} \exp[-Kt]; 0 < x < \delta_2; t > 0;$ $D_2 \frac{\partial C}{\partial x} \Big _{x=\delta_1} = f_1(D_1, \delta_1, t)$	Хемосорбционный критерий K_{CS} $K_{CS} = \frac{J_{CT}}{J_{\text{хем}}} = \frac{D_2 C_2^{\max}}{\delta_1^2 KS_{\text{хем}}^{\max}}; 0,1 \leq K_{KS} \leq 10$

Поскольку в принципе переход процессов в реальных системах от одной модели к другой происходит постепенно, а предлагаемые модели дискретны и отражают спектр частных случаев, возможны ситуации, когда процессы проникания описываются сразу двумя моделями. В этих случаях кинетические кривые, полученные расчетным путем (рассчитанные потоки), могут отличаться более чем на 50%, однако доверительные интервалы потоков могут перекрываться. В таких ситуациях можно пользоваться либо обеими моделями, либо более простой из них.

Примером может служить обнаруженный переход от классического молекулярного переноса ряда НМВ через ПНЭП пленки при относительно больших толщинах к аномальному переносу в тонких пленках. Этот переход не происходит скачкообразно, а имеет некоторую промежуточную область, определяемую критической толщиной (толщиной полимера с аномальным переносом) и толщиной пленки в целом, когда по экспериментальным данным еще нельзя сказать, что имеем дело только с аномальным переносом (переносом ассоциатов молекул, переносом по «псевдожидкой» фазе НМВ в полимере). В этом случае правомерно использование и модели с аномальным переносом, и классической модели (табл. 2, мод. 2.1.1.1 и 1.1.1).

Критерием принадлежности модели к аномальному переносу служит критерий K_J . С точки зрения расчетов превышение потоков за счет аномального переноса над молекулярным более чем в 10 раз свидетельствует о превалировании переноса молекул и их ассоциатов через «псевдожидкую» среду НМВ в полимере. Если соотношение между потоком ассоциатов и молекулярной диффузией находится в пределах 0,1...10, то имеем дело со смешанным переносом. Если же K_J меньше 0,1, то считаем процесс классическим.

Подобный же подход используем для отнесения системы диффузант-полимер к трем возможным моделям: диффузионной, диффузионно-конвективной, либо конвективной. Для этого вводим диффузионно-конвективный критерий, который представляет собой отношение скоростей движения фронта набухания (фронта движения «псевдожидкой» среды) к скорости диффузии (табл. 2, мод. 1.1; 2.1.1.2 при D_0/D_ϕ меньше 0,1).

При K_{DV} меньше 0,1 процесс можно отнести к модели молекулярной диффузии.

При K_{DV} больше 0,1, но меньше 10 необходимо пользоваться диффузионно-конвективной моделью.

Случай, когда K_{DV} больше 10, возможен для застеклованных полимеров.

Для систем с медленно набухающими полимерами предложено использовать модель с изменяющимся во времени коэффициентом диффузии $D(t)$. В качестве критерия для применимости этой модели введен диффузионно-релаксационный критерий, который характеризует соотношение значений коэффициентов диффузии в полимере с исходной структурой и в полимере после набухания ($K_{DR} = D^{\min}/D^{\max}$), (см. табл. 2, мод. 2.1.1.3). K_{DR} должен быть больше или равен 0,1 и меньше или равен 0,9. При выходе значений K_{DR} за эти рамки в меньшую сторону используем предыдущую (диффузионно-

конвективную) модель. При выходе в большую сторону - классическую диффузионную модель.

Для многослойных пленок, имеющих слои сильного набухания, также используются диффузионно-конвективные (мод. 2.2.1 (1 или 2), табл. 2), либо диффузионно-релаксационные (мод. 2.1.1.3, табл. 2) критерии.

Для идентификации систем с диффузионно-сорбционными моделями предложены концентрационный (K_{RC}) и диффузионно-сорбционный (K_{DS}) критерии в зависимости от того, какой моделью учитывается процесс дополнительной сорбции (мод. 3.1.1...3.2.2). Подход к количественным значениям критерия тот же, что и описанный ранее. При сопоставлении результатов расчета и экспериментальных данных так же, как и в разобранных ранее случаях, следует учитывать точность эксперимента.

И, наконец, для идентификации систем с моделями, в которых учтена хемосорбция и разрушение за счет химической реакции (мод. 5.1.1.1; 5.1.1.2; 5.2, табл.2), предложенный хемосорбционный (K_{cs}), диффузионно-хемосорбционный (K_{DC}) и кинетический (K_K) критерии.

Поскольку в принципе переход процессов в реальных системах от одной модели к другой происходит постепенно, а предлагаемые модели дискретны и отражают спектр частных случаев, возможны ситуации, когда процессы проникания описываются сразу двумя моделями. В этих случаях кинетические кривые, полученные расчетным путем (рассчитанные потоки), могут отличаться более чем на 50%, однако доверительные интервалы потоков могут перекрываться. В таких ситуациях можно пользоваться либо обеими моделями, либо более простой из них.

Примером может служить обнаруженный переход от классического молекулярного переноса ряда НМВ через ПЭНП пленки при относительно больших толщинах к аномальному переносу в тонких пленках. Этот переход не происходит скачкообразно, а имеет некоторую промежуточную область, определяемую критической толщиной (толщиной полимера с аномальным переносом) и толщиной пленки в целом, когда по экспериментальным данным еще нельзя сказать, что имеем дело только с аномальным переносом (переносом ассоциатов молекул, переносом по «псевдожидкой» фазе НМВ в полимере). В этом случае правомерно использование и модели с аномальным переносом, и классической модели (табл. 2, модели 2.1.1.1 и 1.1.1).

Критерием принадлежности модели к аномальному переносу служит критерий K_J . С точки зрения расчетов превышение потоков за счет аномального переноса над молекулярным более чем в 10 раз свидетельствует о превалировании переноса молекул и их ассоциатов через «псевдожидкую» среду НМВ в полимере. Если соотношение между потоком ассоциатов и молекулярной диффузией находится в пределах 0,1...10, то имеем дело со смешанным переносом. Если же K_J меньше 0,1, то считаем процесс классическим.

Подобный же подход используем для отнесения системы диффузант - полимер к трем возможным моделям: диффузионной, диффузионно-конвективной, либо конвективной. Для этого вводим диффузионно-

конвективный критерий, который представляет собой отношение скоростей движения фронта набухания (фронта движения «псевдожидкой» среды) к скорости диффузии (табл. 2, мод. 1.1; 2.1.1.2 при D_0/D_ϕ меньше 0,1).

При K_{DV} меньше 0,1 процесс можно отнести к модели молекулярной диффузии.

При K_{DV} больше 0,1, но меньше 10 необходимо пользоваться диффузионно-конвективной моделью.

Случай, когда K_{DV} больше 10, возможен для застеклованных полимеров.

Для систем с медленно набухающими полимерами предложено использовать модель с изменяющимся во времени коэффициентом диффузии $D(t)$. В качестве критерия для применимости этой модели введен диффузионно-релаксационный критерий, который характеризует соотношение значений коэффициентов диффузии в полимере с исходной структурой и в полимере после набухания ($K_{DR} = D^{\min}/D^{\max}$), (см. табл. 2, мод. 2.1.1.3). K_{DR} должен быть больше или равен 0,1 и меньше или равен 0,9. При выходе значений K_{DR} за эти рамки в меньшую сторону используем предыдущую (диффузионно-конвективную) модель. При выходе в большую сторону - классическую диффузионную модель.

Для многослойных пленок, имеющих слои сильного набухания, также используются диффузионно-конвективные (мод. 2.2.1 (1 или 2), табл. 2), либо диффузионно-релаксационные (мод. 2.1.1.3, табл. 2) критерии.

Для идентификации систем с диффузионно-сорбционными моделями предложены концентрационный (K_{RC}) и диффузионно-сорбционный (K_{DS}) критерии в зависимости от того, какой моделью учитывается процесс дополнительной сорбции (мод. 3.1.1...3.2.2). Подход к количественным значениям критерия тот же, что и описанный ранее. При сопоставлении результатов расчета и экспериментальных данных так же, как и в разобранных ранее случаях, следует учитывать точность эксперимента.

И, наконец, для идентификации систем с моделями, в которых учтена хемосорбция и разрушение за счет химической реакции (мод. 5.1.1.1; 5.1.1.2; 5.2, табл. 2), предложенный хемосорбционный (K_{cs}), диффузионно-хемосорбционный (K_{DC}) и кинетический (K_K) критерии.

3. Математические модели переноса вредных веществ через защитные материалы

В последние годы по результатам проведенных исследований нами предложено порядка двух десятков математических моделей реальных процессов проникания через различные защитные материалы, полученных методами решения краевых задач математической физики, с целью прогнозирования защитных свойств и конструирования материалов от токсичных веществ (ТВ) и агрессивных технических жидкостей (АТЖ).

Поскольку в предыдущих пунктах уже было обосновано использование тех или иных основных уравнений или процессов, остановимся кратко лишь на некоторых, наиболее интересных из них, к тому же основное внимание уделим способам задачи краевых условий (условий однозначности), получаемым

решениям и границам применимости моделей. Сами итоговые уравнения для концентрационных полей диффузионных потоков и интегральных количеств проникшего вещества здесь не приводим из-за громоздкости математических выражений для формата публикации в журнале.

Далее обсуждаем математические модели и реальные системы в виде схематичного изображения процессов, краевых задач и решений, получаемых методом интегральных преобразований для концентрационных профилей НМВ в материалах на разные моменты времени, потоков диффузантов через материалы и выражений для количества, прошедшего через материалы (либо вышедшего из них в результате десорбции) вещества.

В задачах, использующих диффузионно-конвективные модели (перенос физически активных сред через эластомеры и эластопласты), граничное условие на контактирующей поверхности удобно и целесообразно задавать в виде концентрационной функции (чаще это $C^{\max}$, равное const), то есть граничным условием первого рода.

С точки зрения соответствия реальному процессу такой подход оправдан, так как в этих случаях константа скорости набухания элементарного поверхностного слоя равна $(0,5...1,0) \cdot 10^{-2} \text{с}^{-1}$ или время набухания до 0,5 М равно 100...200 с.

На тыльной границе материала наиболее удобно задавать условия равенства концентрации НМВ $C_{\delta} = 0$. Такое условие соответствует реальному условию в том случае, когда в лабораторном эксперименте для оценки проникшего вещества используется метод сорбционных подложек. При этом частота замены подложек должна обеспечивать нулевую концентрацию на тыльной стороне материала.

Другим методом задачи граничного условия на тыльной поверхности является граничное условие третьего рода, характеризующее равенство потока НМВ через тыльную поверхность материала и потока за счет массоотдачи в газовую среду. Такой способ задачи граничного условия соответствует экспериментальной методике, основанной на обдуве тыльной стороны материала газовым потоком и последующим его анализом. Однако решение краевой задачи с таким граничным условием относительно концентрации и потока количества вещества заметно усложняются.

На примере сильно набухающих полимеров, таких как НК и СКН в ХССУ, было показано, что кинетические кривые проникания, получаемые с использованием метода сорбционных подложек и метода обдува газового потока (при соответствующей скорости обдува) практически совпадают. В связи с этим считаем, что при сравнении расчетных и экспериментальных данных, полученных обоими методами, можно пользоваться решениями краевых задач с нулевой концентрацией на тыльной границе.

Модель проникания, учитывающая изменение коэффициента диффузии во времени, относительно несложна в работе. Решения относительно концентрационного поля в материале и потока НМВ через материал достаточно просты. Лишь итоговое выражение для количества прошедшего через материал вещества имеет в качестве одного из членов сложный интеграл.

Появление сложного для аналитической обработки подынтегрального выражения обусловлено способом задания зависимости коэффициента диффузии от времени.

Модели процессов переноса, осложненных дополнительной сорбцией, имеют в краевых задачах функции «стока» в виде экспонент. Такой вид задания функций «стока» (поглощения) был обоснован нами ранее. Причем длительность работы «стоков» (сорбирующих центров в элементарных слоях материала) характеризуется константой времени $\tau(c)$, зависящей от концентрации «стоков» в материале. Необходимо отметить также, что функцию «стока» следует учитывать не только в основном уравнении процесса, но и в условии для лобовой границы сорбирующего слоя, так как процессы сорбции происходят и на самой границе.

В модели, где, наряду с сорбцией из-за избытка НМВ, происходит движение фронта набухания, и на лобовой границе практически мгновенно устанавливается максимально высокая концентрация НМВ, сорбцию не учитываем.

При моделировании процессов переноса через армированные и наполненные материалы необходимо учитывать объемную долю частиц наполнителя и пористость.

При моделировании сорбционных процессов в наполненных непроницаемыми дисперсными и проницаемыми (полимерными) частицами следует учитывать процессы «релаксации» (постепенного изменения) концентрации с помощью уравнения гиперболического типа. Естественно, что на границах из-за процесса сорбции должна учитываться «релаксация» концентрации и «релаксация» объема непроницаемой части наполнителя, изменение объемной доли пор.

Оригинальные модели переноса могут быть предложены с использованием дельта-функции Дирака. Эта функция, являясь ступенчатой, позволяет задавать фиксированный, либо движущийся «сток» вещества за счет сорбции или химической реакции.

В модели, в которой, ввиду высокой сорбирующей способности второго слоя и равенства коэффициентов диффузии через все три слоя на стационарной стадии процесса переноса, толщина второго слоя принимается равной нулю, а координатой функции «стока» определена толщина первого слоя.

В некоторых моделях дельта-функция задает движущуюся границу разрушения материала за счет химической реакции. Начало разрушения задается временем с момента контакта НМВ и материала до начала активного процесса разрушения. За этот период по толщине материала формируется соответствующий профиль концентрации НМВ, который задается решением классической диффузионной задачи.

Таким образом, на основании предложенных математических моделей формируется ядро расчетной системы для прогнозирования защитных свойств материалов средств индивидуальной защиты и конструирования защитных систем.

Основы подхода, учитывающие спектр особенностей процессов и их протекания, изложены нами в работе [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящем сообщении:

- Показаны основные модели исследованных нами диффузионных систем и их главные отличительные признаки, отражающие наши представления о физико-химических процессах, протекающих в них.
- Предложены конкретные приложения краевых задач уравнений математической физики для исследованных нами диффузионных систем на базе анализа ранее предложенных различными авторами в области массо- и теплопереноса, сделанного нами в публикации 2019 года.
- На базе сравнения количественных значений основных показателей и параметров диффузионных и сорбционных процессов обоснованы доминирующие процессы и критерии выбора частных вариантов моделей.
- Предложены выражения для расчета критериев и отнесения экспериментально исследованных диффузионных систем к той или иной частной модели.
- На основе сформированных краевых задач, отвечающих исследованным диффузионным системам, получены математические выражения для концентрационных полей в материалах, диффузионные потоки через них, интегральные значения количества проникшего вещества.
- На основе предложенных физических и математических моделей сформировано ядро расчетной системы для прогнозирования защитных свойств материалов средств индивидуальной защиты и конструирования защитных систем от токсичных и агрессивных веществ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Гореленков В.К. (2019). Математические модели для проектирования композиционных материалов с барьерными свойствами. Химическая безопасность, 3(2), 20–36. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16011>.
2. Barrer, R.M. (1949). Transient flow of gases in sorbents providing uniform capillary networks of molecular dimensions. *Trans. Faraday Soc.*, 45, 358. <https://doi.org/10.1039/TF9494500358>.
3. Crank, J. (1956). *The Mathematic of Diffusion*. Oxford: Clarendon Press.
4. Хванг С.Т., Каммермейер К. (1981). *Мембранные процессы разделения*. М.: Химия.
5. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. (1982). *Массопередача*. М.: Химия.
6. Чалых А.Е. (1987). *Диффузия в полимерных системах*. М.: Химия.
7. Карташов Э.М. (1985). *Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. Уч. пособие. 2 изд. доп.* М.: Высшая школа.

8. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. (1993). *Диффузия в химико-технологических процессах*. М.: Химия.
9. Астарита Д.Ж. (1971). *Массопередача с химической реакцией*. Л.: Химия.
10. Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. (1979). *Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах*. М.: Химия.
11. Карташов Э.М. (2001). *Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел*. М.: Высшая школа.
12. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. (2010). *Диффузия в химико-технологических процессах*. М.: Колос.
13. Манин В.Н., Громов А.Н. (1980). *Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации*. Л.: Химия.
14. Николаев Н.И. (1980). *Диффузия в мембранах*. М.: Химия.
15. Рейтлингер С.А. (1974). *Проницаемость полимерных материалов*. М.: Химия.

References:

1. Gorelenkov, V.K. (2019). Mathematical models for the design of composite materials with barrier properties, *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 3(2), 20–36. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.2.16011>.
2. Barrer, R.M. (1949). Transient flow of gases in sorbents providing uniform capillary networks of molecular dimensions. *Trans. Faraday Soc.* 45, 358. <https://doi.org/10.1039/TF9494500358>.
3. Crank, J. (1956). *The Mathematic of Diffusion*. Oxford: Clarendon Press.
4. Hwang, S.T. & Kammermeyer, K. (1975). *Membranes in Separation Techniques of Chemistry*. N.Y.: Wiley Interscience.
5. Sherwood, T.K., Pigford, R.L., & Wilke, C.R. (1987). *Mass transfer*. N.Y.: McGraw-Hill Inc., 1975.
6. Chalykh, A.E. (1987). *Diffusion in polymer systems*. М.: Khimiya (in Russ.).
7. Kartashov, E.M. (1985). *Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids. Manual. 2 Ed.* М.: Vysshaya shkola (in Russ.).
8. Rudobashta, S.P. & Kartashov, E.M. (1993). *Diffusion in chemical engineering processes*. М.: Khimiya (in Russ.).
9. Astarita, G. (1967). *Mass transfer with chemical reaction*. Amsterdam, London: Elsevier.
10. Moiseev, Yu.V. & Zaikov, G.E. (1979). *Chemical stability of polymers in aggressive media*. М.: Khimiya (in Russ.).
11. Kartashov, E.M. (2001). *Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids*. М.: Vysshaya shkola (in Russ.).
12. Rudobashta, S.P. & Kartashov, E.M. (2010). *Diffusion in chemical engineering processes*. М.: Kolos (in Russ.).
13. Manin, V.N. & Gromov, A.H. (1980). *Physico-chemical resistance of polymeric materials under operating conditions*. Л.: Khimiya (in Russ.).
14. Nikolaev, N.I. (1980). *Diffusion in membranes*. М.: Khimiya (in Russ.).
15. Reitlinger, S.A. (1974). *Permeability of polymeric materials*. М.: Khimiya, (in Russ.).