

## Математические модели для проектирования композиционных материалов с барьерными свойствами

*В. К. Гореленков*

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

Поступила в редакцию 20.11.2019 г.

**Аннотация** – Одним из важных направлений обеспечения химической безопасности являются разработка и совершенствование средств индивидуальной защиты для персонала химически опасных объектов и аварийно-спасательных подразделений МЧС. Современные средства индивидуальной защиты от опасных веществ выполняются на основе многослойных полимерных композиционных материалов с барьерными свойствами. Обоснована актуальность математического моделирования процессов тепломассопереноса при проектировании этих изделий и материалов для них, с учетом широкого набора воздействующих токсичных и агрессивных сред и различных по мощности и природе тепловых факторов. В статье представлен обзор математических моделей для описания тепло- и массопереноса через полимерные (в том числе композиционные) материалы, теплозащитные покрытия, поглощающие системы. Приведены наработанные к настоящему времени приемы решения входящих в них уравнений, которые успешно используются в смежных областях инженерной деятельности и могут быть рекомендованы для проектирования новых защитных материалов и покрытий.

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

---

## Mathematical Models for Designing Composite Materials with Barrier Properties

*V. K. Gorelenkov*

Scientific Research Institute of Elastomeric Materials and Articles, LLC (NIEMI),  
Moscow, Russia, e-mail: mail@niemi.com

Received November 11, 2019

**Abstract** – One of the most urgent tasks of ensuring chemical safety is the development and improvement of personal protective equipment required for the work of the staff of chemically hazardous facilities and emergency rescue units of the Ministry of Emergencies. Modern personal equipment for protection against hazardous substances is based on multilayer polymer composite materials with barrier properties. The relevance of mathematical modeling of heat and mass transfer processes used for designing these products and materials is justified, taking into account a wide range of toxic and aggressive environments and thermal factors of different types and origin. The article provides an overview of mathematical models describing heat and mass transfer through polymeric (including composite-based) materials, heat-protective coatings, absorbing systems, etc. A series of developed to date techniques for solving the appropriate equations are summarized, which have been successfully used in related engineering fields and can be recommended for designing novel protective materials and coatings for the corresponding purpose.

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

**ВВЕДЕНИЕ*****Актуальность разработки новых средств индивидуальной защиты человека от аварийных химически опасных веществ***

Актуальность разработки средств индивидуальной защиты (СИЗ) человека от аварийных химически опасных веществ (АХОВ) продиктована большим количеством предприятий, отнесенных к категории химически опасных объектов. По данным МЧС России, в 2018 г. число опасных производственных объектов химического комплекса составило 3035 (в 2017 г. – 3272) [1]. При этом особую опасность представляют предприятия, на которых используются, хранятся и образуются в результате производственной деятельности АХОВ, в том числе со значительным превышением предельно допустимой концентрации этих веществ в воздухе рабочей зоны.

Актуальность проблемы обусловлена также наличием в промышленном обороте сотен тысяч других опасных химических веществ. К предприятиям такого типа относятся заводы и комбинаты химической, а также нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Помимо этого, к категории опасных отнесены предприятия пищевой и мясомолочной промышленности и даже некоторые продовольственные базы, использующие аммиак в качестве теплоносителя холодильных установок. Также к опасным объектам относятся очистные сооружения, использующие в качестве дезинфицирующего вещества хлор. Сюда же относятся железнодорожные станции, имеющие пути отстоя подвижного состава с ядовитыми веществами, пункты погрузки и выгрузки ядовитых веществ, а также склады и базы хранения ядовитых веществ, используемых для дезинфекции, дезинсекции, дератизации и т.д.

По данным МЧС России, в 2018 году в Российской Федерации произошло 266 чрезвычайных ситуаций, из них 190 – техногенного характера. В государственном докладе по итогам деятельности МЧС за 2018 год также отмечается, что к проблемным вопросам функционирования профессиональных аварийно-спасательных служб и формирований, обслуживающих объекты химического комплекса, относится необеспеченность сотрудников служб в полном объеме защитными костюмами, воздушными дыхательными аппаратами, средствами вентиляции легких [1].

***Краткая характеристика веществ по степени опасности***

Все химические вещества по степени воздействия на организм человека, согласно ГОСТ 12.1.007, разделены на четыре 4 класса опасности. К первому классу относятся вещества чрезвычайно опасные, а ко второму классу – вещества высокоопасные. ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны для веществ первого класса определены на уровне менее  $0,1 \text{ мг/м}^3$ , а для веществ второго класса –  $0,1\text{--}1,0 \text{ мг/м}^3$ . Значения ПДК для веществ третьего класса находятся в диапазоне  $1,0\text{--}100,0 \text{ мг/м}^3$ . Остальные вещества относятся к веществам четвертого класса опасности и для человека не опасны.

В соответствии с этими классами, предприятия также подразделяются на четыре категории по возможным зонам заражения и опасности воздействия на население.

***Актуальность проектирования новых более эффективных материалов для средств индивидуальной защиты***

Совершенствование средств индивидуальной защиты продиктовано необходимостью улучшения безопасности спасателей и ликвидаторов, а также требуется для обеспечения лучшей эргономики и снижения массы носимого снаряжения при выполнении аварийно-спасательных работ.

Подробная классификация защитных костюмов и средств обеспечения дыхания может стать предметом отдельной публикации. Здесь же отметим только, что общей для всех типов СИЗ была и остается проблема разработки материалов, в которых были бы износостойкие наружные эластичные слои, тканевые армирующие слои и высоко-непроницаемые барьерные слои, которые могли бы обеспечить защиту в очень жестких условиях. Не менее важна разработка материалов и поглощающих систем фильтрующего типа, которые защищают пользователя при относительно невысоких концентрациях вредных веществ в воздухе.

Актуальной задачей может считаться достижение требуемых механических, термических и фильтрующих характеристик как можно более тонкими слоями, что является непременным условием снижения общего веса снаряжения.

Цель работы – на основе анализа современных представлений о кинетике тепло- и массопереноса предложить соответствующие математические модели для оценки параметров процессов взаимодействия низкомолекулярных физически и химически агрессивных веществ с полимерными преградами, тепловых факторов с композиционными системами и слоистыми структурами, выявить их особенности, уточнить критерии для проектирования композиционных защитных материалов с барьерными свойствами.

Кроме того, интересно оценить подходы к моделированию физико-химических явлений в гетерогенных средах, что может оказаться полезным при проектировании фильтрующе-сорбирующих пакетов защитных материалов с мембранными и поглощающими свойствами.

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА  
В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ДРУГИХ ПРОНИЦАЕМЫХ СРЕДАХ**

***Основные уравнения процессов тепло- и массопереноса***

Предварительно следует отметить, что во всех защитных костюмах толщина композитного материала многократно меньше, чем его характерные размеры «в длину и ширину». Поэтому без ограничения общности мы будем рассматриваться только одномерные процессы переноса через бесконечную пластину. Действительно, ее возможные изгибы, складки и процессы передачи вещества или энергии вдоль защищающего слоя существенно менее интересны,

чем их поперечное распространение через относительно тонкий слой материала, отделяющего агрессивную среду от защищаемого пространства.

В самом общем случае распространение вещества или тепловой энергии в произвольной среде описывается уравнением диффузии (или совершенно однотипным ему уравнением теплопроводности):

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot [D(C(t), \vec{r}) \cdot \nabla C(\vec{r}, t)] - \nabla [(\vec{v}(\vec{r}, t) \cdot C(\vec{r}, t))] + w(\vec{C}, \vec{r}, t) \quad (1)$$

В правой части уравнения (1) первый член описывает стохастические или собственно диффузионные процессы, второй соответствует конвекционному переносу и третий – скорости генерации или исчезновения вещества в ходе химических реакций. Здесь:

$\vec{r}$  – вектор пространственных координат точки;

$C(\vec{r}, t)$  – концентрация вещества в этой точке, зависит и от времени;

$\vec{v}(\vec{r}, t)$  – зависящая и от координат, и от времени скорость конвекции;

$D(C(t), \vec{r})$  – коэффициент диффузии, в общем случае зависящий и от координат матрицы, и от концентрации протиффундировавшего в нее компонента;

$w(\vec{C}, \vec{r}, t)$  – скорость химического процесса, описываемая, например, законом действующих масс.

Поскольку нас интересуют только одномерные процессы переноса поперек защитного материала, мы можем перейти к одномерному представлению (здесь  $x$  – координата, перпендикулярная защищающей поверхности)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + f(x, t). \quad (2)$$

В случаях, не осложненных сорбцией на поверхности и химическими превращениями в толще защитного слоя, и предполагая отсутствие «протечек» через поры в матрице, мы можем исключить из уравнения (2) второй и третий члены, а также положить коэффициент диффузии (теплопроводности) пространственно независимым. Тогда уравнения законов Фика и Фурье примут максимально простую форму, часто используемую для оценок в инженерных расчетах [2–4].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \cdot \frac{\rho}{c_v} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3b)$$

Здесь вариант (3a) относится к массопередаче, а (3b) – к теплопроводности.

Используемые параметры имеют в системе СИ размерности:

$C$  – концентрация диффундирующего агрессивного вещества, кг/м<sup>3</sup>;

$T$  – температура, К;

$x$  – пространственная координата, м;

$t$  – время, с;

$D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$c_v$  – теплоемкость матрицы (не путать с теплоемкостью диффундирующего загрязнителя!),  $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ;

$\rho$  – плотность матрицы,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$\lambda$  – коэффициент ее теплопроводности,  $\text{Дж}/(\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{К})$ .

В реальных обстоятельствах на диффузию и теплопередачу могут накладываться и другие явления. В ряде случаев происходит физическое изменение, например, при контакте застеклованного полимера с низкомолекулярной жидкостью. Диффузионный процесс вглубь полимера весьма затруднен, но граница расстеклования движется от контактирующей поверхности к тыльной стороне материала, что может быть вызвано пластифицирующим действием растворителя. При этом, очевидно, скорость диффузионного переноса через расстеклованный (= пластифицированный) слой существенно выше, чем скорость движения границы расстеклования. Поэтому количество молекул низкомолекулярного вещества (НМВ), необходимых для перехода макромолекул из застеклованного в высокоэластичное состояние на движущейся границе, поддерживается на достаточном уровне.

Подобный же с точки зрения математического описания процесс происходит при намерзании льда в воде (задача Стефана) или обратного ему процесса таяния. В обоих случаях наряду с уравнениями (3а) и (3б) используется уравнение движения границы фазового перехода  $x_{\text{гп}} = y(t)$ , и задача решается [5, 6] для области пространства  $0 \leq x \leq y(t)$ .

Совершенно аналогичный пример ограничения области диффузии или распространения тепла будет для пластины, уменьшающейся по толщине, если после набухания полимера происходит его растворение в жидкой физически активной среде [7].

В любом из перечисленных случаев решение краевой задачи (при постоянстве коэффициента диффузии) может быть получено с помощью фундаментального решения уравнения теплопроводности или диффузии

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}}. \quad (4)$$

Однако, если наблюдается явно выраженное взаимодействие полимера с физически-активной средой, коэффициент диффузии оказывается функцией концентрации НМВ в материале. Тогда приходится решать неусеченное уравнение в форме:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial x} \left( D(x, t) \cdot \frac{\partial F}{\partial x} \right). \quad (5)$$

Краевые задачи с основным уравнением в форме (5), где  $F$  это концентрация или температура (в зависимости от задачи) аналитически для общего случая не решены. Однако есть подходы, основанные на том, что фундаментальные свойства уравнения сохраняются и для зависящего от координат коэффициента диффузии. Так, в [8] Шервуд с соавторами использует подстановку фундаментального инварианта  $\eta = -x/2t^{1/2}$ . Тогда:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{2t^{1/2}} \cdot \frac{dC}{d\eta} \quad \text{и} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{X}{4t^{3/2}} \cdot \frac{dC}{d\eta}. \quad (6)$$

Откуда осуществляется переход к дифференциальному уравнению, имеющему одну независимую переменную:

$$-2\eta \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left( D(C) \cdot \frac{dC}{d\eta} \right). \quad (7)$$

Интересный подход использован в [9] для расчета теплофизических свойств защитных покрытий. Использовано уравнение Фурье-Кирхгоффа, в котором коэффициент теплопроводности «расщеплен» на не зависимую и зависимую от координат компоненты.

$$\frac{d[(c_v \rho) \cdot T]}{dt} = \lambda' \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda'' \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (8)$$

Краевые задачи с переменными  $\eta(T)$ ,  $\rho(T)$  и  $c(T)$  также пока решаются численными методами.

В последнее время появились решения (в том числе в аналитической форме), где изменение коэффициента диффузии и коэффициента теплопроводности задается временной зависимостью. В этом случае основное уравнение процесса представляется в форме (9а) и (9б) [9]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda(t)}{c_v \rho} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (9b)$$

Более подробно с приемами ухода от сложных зависимостей  $D$  и  $\lambda$  от концентраций, температуры, координат и времени можно ознакомиться в монографии [11].

В тех случаях, когда диффузия осложнена сорбционным процессом, например, в пористых материалах, обладающих связывающими диффундирующее вещество свойствами по всему объему образца, используется следующая форма уравнения переноса

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} - \frac{\partial S(x)}{\partial t}, \quad (10)$$

являющегося разновидностью уравнения (2), в котором химический сток связан с адсорбирующими свойствами матрицы.

Здесь  $S$  – количество сорбированного вещества (кг/м<sup>3</sup>), а член  $\partial S/\partial t$  соответствует скорости иммобилизации молекул (независимо от физико-химической природы процесса их связывания), в результате которой сорбированные молекулы изымаются из потока НМВ через материал [12, 13].

В задачах теплопереноса под стоком (источником) тепла понимается эндотермический или экзотермический процессы при термохимических превращениях в материале [14, 15].

Один из простейших вариантов появления источников в результате теплового взрыва или движения тепловой волны изложен в работе [16]. Уравнение теплопередачи принимает вид

$$c_m \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \rho \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (11)$$

$$\text{Здесь } \frac{\partial \eta}{\partial t} = k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \varphi(\eta),$$

где  $\varphi(\eta)$  - кинетическая функция, К/с;  $Q$  – вклад теплового источника, Дж/кг.

Новые данные по диффузии в интерпретации теории свободного объема свидетельствуют о том, что в процессе переноса через аморфные полимеры происходит релаксационное перераспределение свободного объема. В этом случае также используется аналогичная (11) форма (12) уравнения со стоком [17].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial N}{\partial t}, \quad (12)$$

где  $\partial N/\partial t$  - скорость изменения избыточного свободного объема, с<sup>-1</sup>;  $\rho$  – исходная плотность полимера, кг/м<sup>3</sup>.

При наличии химической реакции  $n$ -го порядка в твердом теле [18], идущей до достижения равновесной концентрации  $C'$ , для скорости химического «стока» в уравнении (2) используют выражение:

$$f(x, t) = k_n (C(x, t) - C')^n. \quad (13)$$

По сути, в последнем уравнении скорость стока вещества представлена в виде степенной функции от концентрации исходного реагента. В работе [19] показано, что практически все уравнения изотермической кинетики можно выразить подобным степенным выражением.

Если же в ходе проникания существенен диффузионный отток продуктов обратимой химической реакции [20], то необходимо использовать систему уравнений (13a'–13a'').

$$\begin{cases} \frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_1 (C_A - C_B/K) & (13a') \\ \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - \nu k_1 (C_A - C_B/K) & (13a'') \end{cases}$$

где  $C_A$  и  $C_B$  – концентрации реагентов в материале, кг/м<sup>3</sup>;

$k_1$  – константа скорости реакции, с<sup>-1</sup>;

$K$  – константа равновесия, безразмерная величина (б/р);

$\nu$  – стехиометрический коэффициент пропорциональности, б/р.

В задачах массо- и теплопереноса через пористые системы, в которых возникает конвективный перенос, используют уравнения, описанные в работе

[21], а для описания массопереноса в застеклованных полимерах – в работах [22, 23].

В работах А.В. Лыкова [24] была обоснована возможность использования при описании процессов тепло- и массопереноса релаксационной составляющей, которая учитывает конечную скорость переноса тепла и массы. Обычно это наблюдается при высокоскоростном прогреве металлов, при интенсивной сушке пористых тел.

Сами по себе классические параболические уравнения теплопроводности или диффузии типа (2) не описывают реальной физики процессов, так как предполагают «мгновенное» установление поля температур (или концентраций) во всем пространстве. В итоге, получается будто тепловое или концентрационное возмущение распространяется с бесконечной скоростью, что физически бессмысленно. Другой парадокс - это то, что из уравнения теплопроводности при определенных граничных условиях можно «вычислить» бесконечную величину теплового потока.

Для устранения этих противоречий в работах было предложено дополнить тепловой поток добавочным релаксационным членом (см., например, [25] или [26]):

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} - \tau_r \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (14)$$

где  $q$  – тепловой поток;

$T$  – температура;

$\lambda$  – коэффициент теплопроводности.

Характерное время релаксации  $\tau_r = \alpha / w^2$  определяется коэффициентом температуропроводности  $\alpha$  и скоростью перемещения теплового возмущения  $w$ .

На основе формулы (14) выводится гиперболическое уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + \tau_r \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial t^2} = \alpha \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2}. \quad (15)$$

Уравнения гиперболического типа (15) были использованы в ряде работ по тепло- и массопереносу, где надо было учесть замедленность изменения тепловых и концентрационных полей, вызванных различными причинами: расстеклованием (скорость движения границы расстеклования соизмерима со скоростью диффузионного процесса); сорбцией на частицах наполнителя; фазовыми переходами. Так называемые Лыковские модели были развиты на примерах областей с изменяющимися границами и в ряде других задач.

Совокупность более сложных процессов рассмотрена в задачах, учитывающих химическое связывание, наличие источника вещества, диффузию и конвективный перенос при ионном обмене [27, 28]. Уравнение сохранения энергии в аналогичном тепловом процессе описано в [29, 30].

В работе [31] рассмотрены условия, при которых скорость движения высокой концентрации НМВ в полимере контролируется возникающими в нем

напряжениями. Вообще, в этой объемной монографии практически исчерпывающе изложены вопросы получения приближенных аналитических решений линейных и нелинейных задач тепломассопереноса, теплового воспламенения и термоупругости для однослойных и многослойных конструкций. Приводятся практические таблицы интегральных преобразований в конечных и бесконечных областях, позволяющие по стандартной схеме выписать аналитические решения краевых задач нестационарной и стационарной теплопроводности. Монография также содержит аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности в областях с движущимися границами, гиперболических моделей переноса, проблемы теплового удара и динамической термоупругости.

Диффузионный процесс, протекающий в деформируемой среде, математически описан в работах [32, 33], влияние электрохимических процессов в биологических мембранах рассмотрено в монографии [34].

Проникание через композиционные материалы может быть осложнено появлением новой фазы на границе раздела отдельных компонентов из-за нарушения адгезионного контакта; такой случай рассмотрен в [35].

Для описания импульсных воздействий или точечных источников тепла может быть использована  $\delta$ -функция Дирака [36]. Еще один пример задания стока тепла с изменяющейся вдоль пространственной координаты мощностью [37] выглядит следующим образом:

$$c_m \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - q \exp(-kx). \quad (16)$$

Интенсивные тепловые процессы в полимерах, вызванные мощными источниками, могут приводить к возникновению волн деформаций и напряжений, а в ряде случаев – к взрывным разрушениям. Несколько классов задач, охватывающих решение системы уравнений с балансом энергии и количества движения, рассмотрены Э.М. Карташовым в обзорах [16, 30]. В качестве одного из примеров может быть приведена следующая связанная динамическая задача термоупругости для одного из частных случаев нагревания массивного тела:

$$\begin{cases} (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - (3\lambda + 2\mu)\alpha_T \frac{\partial T}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 U}{\partial t^2}; & (17a) \\ c_m \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - (3\lambda + 2\mu)\alpha_T T_0 \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial t}, & (17б) \end{cases}$$

где  $\lambda$ ,  $\mu$  – коэффициенты Ламе, Н/м<sup>2</sup>;  $U$  – перемещение, вызванное деформацией, м.

Таким образом, рассмотрение основных, наиболее часто встречающихся, реальных задач по тепло- и массопереносу из нескольких смежных областей науки и техники, показывает, что они сводятся в основном к решению перечисленных видов уравнений с несколькими вариантами задания начальных и граничных условий. Разумеется, круг рассмотренных частных случаев может быть расширен [29, 32–44].

**Условия однозначности и дополнительные функции**

Для того, чтобы получить количественное описание рассматриваемых процессов в пространстве и времени, т.е. «привязать» их к конкретным реальным системам, представляющим собой материалы, покрытия, детали и т.д., необходимо однозначно определить не только то, что происходит с началом процессов, но и в каком состоянии система была изначально, а также что происходит на ее границах.

Эти условия называются условиями однозначности. Они делятся на начальные и граничные условия.

Начальные условия указывают на распределение концентрации внутри рассматриваемой области. Задается (для одномерных задач) как

$$C(x, t) \Big|_{t=0} = f(x). \quad (18)$$

Вид функции  $f(x)$  может быть различным: начиная от константы ( $C = C_0$  или  $T = T_0$ ), до любой алгебраической или тригонометрической функции, отражающей распределение вещества (температуры) в материале и с которой удобно проводить преобразования при решении.

Помимо начальных необходимо задавать и граничные условия краевой задачи, без конкретизации которых поведение системы остается неопределенным. Граничные условия могут определять значение самой функции на границе исследуемой области (Задача Дирихле) либо ее производной (задача Неймана). Также известна задача Робена, в которой задаются соотношения между функцией и ее производной, что физически соответствует взаимодействию тела с окружающей средой по закону конвективного теплообмена, предложенного Ньютоном. В соответствии с оговоркой, сделанной выше, мы приводим простейший вариант граничных условий для одномерной области, границей которой считается  $x = x_0$ .

$$C(x, t) \Big|_{\substack{t > 0 \\ x = x_0}} = \varphi(t); \quad (19a)$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{\substack{t > 0 \\ x = x_0}} = \psi(t); \quad (19b)$$

$$\left\{ \alpha \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} - \beta [C(x, t) - C_\infty(t)] \right\} \Big|_{\substack{t > 0 \\ x = x_0}} = 0. \quad (19c)$$

Наконец, в практических условиях иногда используют четвертый тип краевого условия, обеспечивающий сопряжение потоков на внутренних границах контакта двух твердых тел или на границах контакта твердое тело – жидкость (газ):

$$\alpha_1 \frac{\partial C(x - x_0, t)}{\partial x} = \alpha_2 \frac{\partial C(x + x_0, t)}{\partial x}. \quad (19d)$$

Для систем НМВ - полимерный материал часто применяют модель экспоненциального нарастания поверхностной концентрации до  $C^{\max}$  после мгновенного заполнения свободного объема [27, 45]. Это может происходить, например, при расстекловании полимера

$$C(x, t) \left| \begin{array}{l} t > 0 \\ x = x_0 \end{array} \right. = C_0 + (C^{\max} - C_0) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right) \right]. \quad (20)$$

В качестве правой части граничного условия Дирихле (19а) могут использоваться уравнения кинетики двухстадийной сорбции [46] или импульсной функции Дирака [47].

Иногда граница, на которой происходит обмен потоков, оказывается движущейся, например, когда происходит перенос с необратимой химической реакцией при скорости реакции выше скорости диффузии. Постепенно фронт реакции перемещается от лицевой стороны материала к тыльной. В области, где реакция прошла, протекает обычная диффузия [48]:

$$-D \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} \left| \begin{array}{l} t > 0 \\ x = \xi \end{array} \right. = K \cdot J \cdot \frac{d\xi}{dt}, \quad (21)$$

где  $d\xi/dt$  – скорость движения фронта реакции, м/с;  $J$  – поток вещества, кг/м<sup>3</sup>;  $K$  – коэффициент, м<sup>-1</sup>.

Если на одной из границ реализуется теплоотдача контактирующему телу с высокой теплопроводностью [15], следует использовать граничные условия типа (19с).

Граничное условие сопряжения типа (19d) используется в условиях проникания диффузанта через границу двух контактирующих полимеров [49], аналогично – и для теплопередачи [15].

При одновременных процессах массо- и теплопереноса, например, при горении полимеров, используются следующие условия сопряжения на границе фаз [50, 51]:

$$-\lambda_{\Gamma} + \rho v c_{\rho} T_{\Gamma} = -\lambda_{\kappa} \Phi_{\kappa} \frac{\partial T_{\kappa}}{\partial x} + \rho v c_{\rho} T_{\kappa}, \quad (22)$$

где  $c_{\rho}$  – теплоемкость, Дж/(кг·К);  $v_{\Gamma}$  – скорость движения границы горения, м/с.

Расчет массовой концентрации горючего компонента на границе проводится по закону сохранения массы и условию сопряжения:

$$\begin{cases} -\rho D \frac{\partial C_{\text{гор.}}}{\partial x} + \rho v C_{\text{гор.}} = \rho_{\Gamma} v_{\rho} \Phi_{\Gamma}, \\ C_{\text{гор.}} = C_{\Gamma}, \end{cases} \quad (23)$$

где  $C_{\text{гор.}}$  – концентрация горючего компонента, кг/м<sup>3</sup>;

$v$  – скорость поступления горючего компонента, м/с;

$\rho_{\Gamma}$  – плотность горючего компонента, кг/м<sup>3</sup>;

$\Phi_{\Gamma}$  – массовая концентрация горючего компонента, кг/м<sup>3</sup>;

$C_{\Gamma}$  – концентрация газов, кг/м<sup>3</sup>.

При постановке связанных динамических задач термоупругости к уравнениям (22, 23) присоединяются еще краевые условия для компоненты перемещения  $U(x, t)$  [52]:

$$\left. \begin{aligned} U(x, t) \Big|_{t=0} &= \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} \Big|_{t=0} = 0; \quad x > 0; \\ U(x, t) \Big|_{x=0} &= U_0; \quad t > 0; \\ U(x, t) \Big|_{x > 0} &< \infty; \quad t > 0, \end{aligned} \right\} \quad (23a)$$

а также для температурной компоненты:

$$\left. \begin{aligned} T(x, t) \Big|_{t=0} &= T_0; \quad x > 0; \\ \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \frac{\alpha_T}{\lambda_T} [T(x, t) - T_{cp.}]; \quad t > 0; \\ |T(x, t)| &< \infty; \quad x > 0; \quad t > 0. \end{aligned} \right\} \quad (23b)$$

Для замыкания систем уравнений, включающих основные уравнения процессов и краевые условия, необходимы уточняющие выражения для концентрационных или температурных функций, конкурирующих с диффузией (теплопередачей) процессов – сорбции, хемосорбции, обратимой химической реакции, теплостока, а также законов, по которым меняется коэффициент диффузии (теплопроводности), как функция времени, концентрации (температуры), пространственной переменной.

Для коэффициента диффузии предлагаются разными авторами следующие выражения [7, 10, 11]:

При монотонном изменении  $D$ :

$$D = D_0(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (24a)$$

При ступенчатом изменении  $D$ :

$$D = D_0 \left( a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + ka_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right), \quad (24b)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – константы релаксации макромолекул в блок-сополимерах,  $s^{-1}$ .

В работах [13, 20, 53, 54] предложено описывать диффузию неоднородной смеси НМВ полирелаксационным уравнением с коэффициентом диффузии, который зависит от концентрации и нескольких физических параметров. Совокупность спектра времен релаксации и функциональной зависимости  $D$  от концентрации образует полирелаксационный дифференциальный оператор диффузии массы.

При температурах ниже точки плавления, зависимости коэффициентов теплопроводности, удельной теплоемкости и плотности от температуры близки к линейным.

Для расчетов коэффициента теплопроводности в композитах, например, во вспененных материалах различными авторами предложен также ряд

количественных соотношений, учитывающих содержание газовой фазы в полимерной матрице.

Отдельный класс задач представляет собой проникновение и удаление газообразных компонентов из пористых тел. Показано, что скорость продвижения фронта испарения из капилляров в случае свободномолекулярного режима течения газа в зависимости от глубины зоны испарения в пористом теле зависит от размеров пор, скорости звука в газе и величины поверхностного натяжения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, 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 от времени и пространства, 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 и покрытий.

Список литературы:

1. Государственный доклад «О состоянии защиты населения и территорий Российской Федерации от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера в 2018 году». М.: МЧС России. ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2019. 344 с.  
<http://docs.cntd.ru/document/902181800> (дата обращения: 20.11.2019).
2. *Barrer R.M.* Transient flow of gases in sorbents providing uniform capillary networks of molecular dimensions // *Trans. Faraday Soc.* 1949. V. 45. P. 358. DOI:  
<https://doi.org/10.1039/TF9494500358>.
3. *Crank J.* The Mathematic of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1956. 384 p.
4. *Лыков А.В., Михайлов Ю.А.* Теория тепло- и массопереноса. М.: Госэнергоиздат, 1963. 535 с.
5. *Гринберг Г.А.* Об одном возможном методе подхода к рассмотрению задач теории теплопроводности, диффузии, волновых и им подобных при наличии движущихся границ и о некоторых иных его приложениях // *Прикладная математика и механика.* 1967. Т. 31. № 2. С. 393.
6. *Любов Б.Я., Карташов Э.М.* Метод решения краевых задач диффузии для области с границей, движущейся по произвольному закону // *Изв. вузов. Сер. Физика.* 1970. № 12. С. 97.
7. *Хванг С.Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
8. *Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч.* Массопередача. М.: Химия, 1982. 696 с.
9. *Любов Б.Я., Яловой Н.Н.* Теплопроводность тела при переменном коэффициенте теплообмена // *Инженерно-физический журнал.* 1959. Т. 17. № 4. С. 679.

10. *Зубов Л.И. и др.* К вопросу о набухании полимеров в парах низкомолекулярных жидкостей на примере блок-сополимеров полистирола с полибутадиеном // *Высокомолек. соед. Серия А.* 1980. Т. 22. № 6. С. 1347.
11. *Рудобаишта С.П., Карташов Э.М.* Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1993. 208 с.
12. *Степанов Р.Д., Шленский О.Ф.* Расчет на прочность конструкций из пластмасс, работающих в жидких средах. М.: Машиностроение, 1981. 136 с.
13. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 321 с.
14. *Карташов Э.М.* Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. Уч. пособие. 2 изд. доп. М.: Высшая школа, 1985. 480 с.
15. *Карташов Э.М.* Аналитические методы решения смешанных граничных задач теории теплопроводности // *Изв. АН СССР. Сер. Энергетика и транспорт.* 1986. № 6. С. 116.
16. *Карташов Э.М.* Динамическая термовязкоупругость в проблеме теплового удара на основе новых модельных представлений // *Инженерно-физический журнал.* 2012. Т. 85. № 5. С. 1.
17. *Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* О вкладе диффузионного механизма в релаксацию свободного объема в аморфных полимерах // *Высокомол. соед. Серия А.* 1986. Т. 28. № 7. С. 1518.
18. *Астарита Дж.* Массопередача с химической реакцией. Л.: Химия, 1971. 294 с.
19. *Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е.* Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. 287 с.
20. *Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркелов В.С.* Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. 240 с.
21. *Лыков А.В.* Некоторые аналитические методы решения задач нестационарной теплопроводности // *Изв. АН СССР. Сер. Энергетика и транспорт.* 1969. № 2. С. 3.
22. *Peterlin A.J.* // *Separ. Sci. Technol.* 1979. V. 14. No. 9. P. 239.
23. *Crank J.* *The Mathematics of Diffusion.* 2<sup>nd</sup> Ed. London: Oxford University Press, 1985.
24. *Лыков А.В.* Применение методов термодинамики необратимых процессов к исследованию тепло- и массообмена // *Инженерно-физический журнал.* 1965. Т. 9. № 3. С. 287.
25. *Соловьев И.А.* К вопросу о релаксационном варианте стефановских задач // *Инженерно-физический журнал.* 1981. Т. 40. № 2. С. 373.
26. *Кудинов В.А., Кудинов И.В.* Исследование теплопроводности с учетом конечной скорости распространения теплоты // *Теплофизика высоких температур.* 2013. Т. 51. № 2. С. 301.
27. *Косенко Р.Ю., Иорданский А.Л., Заиков Г.Е.* Диффузия неорганических кислот в пленках полиамидов // *Высокомол. соед. Серия А.* 1986. Т. 28. № 4. С. 878.
28. *Полищук А.И. и др.* Диффузионная модель переноса неорганических кислот в структурно неоднородном ПА-6 // *Высокомол. соед. Серия А.* 1988. Т. 30. № 5. С. 1023.
29. *Карташов Э.М.* Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 540 с.
30. *Карташов Э.М.* Аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности в областях с движущимися границами (обзор) // *Инженерно-физический журнал.* 2001. Т. 74. № 2. С. 171.
31. *Кудинов В.А., Карташов Э.М., Калашиников В.В.* Аналитические решения задач тепло-массопереноса и термоупругости для многослойных конструкций. М.: Высшая школа, 2005. 432 с.
32. *Рудобаишта С.П., Карташов Э.М.* Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Колос, 2010. 480 с.
33. *Карташов Э.М.* Термокинетика процессов хрупкого разрушения полимеров в механических, температурных и диффузионных полях. Автореферат дисс. ... д. ф.-м. н. Л., 1982.

34. *Троицкий Г.В.* В кн.: Электрофоретические методы анализа белков. Новосибирск: Наука, 1981. С. 10.
35. *Трофимов Н.И., Канович М.З., Карташов Э.М. и др.* Физика композиционных материалов. М.: Мир, 2005. Т. 1. 456 с.
36. *Карташов Э.М., Бартнев Г.М.* Динамические эффекты в твердых телах в условиях взаимодействия с интенсивными потоками энергии // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1988. Т. 25. С. 3.
37. *Карташов Э.М., Ремизов О.И.* Проблема теплового удара на основе уравнений гиперболического типа // Изв. вузов. Энергетика. 2004. № 1. С. 62.
38. *Манин В.Н., Громов А.Н.* Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980. 248 с.
39. *Кудинов В.А., Кудинов И.В.* Математическое моделирование процессов теплообмена и фазовых превращений с учетом абляции // Инженерно-физический журнал. 2011. Т. 84. № 5. С. 1065.
40. *Алексащенко А.А., Комаров Ю.А., Молчадский И.С.* Тепломассоперенос при пожаре. М.: Стройиздат, 1982. 175 с.
41. *Карташов Э.М., Кротов Г.С.* Аналитическое решение однофазной задачи Стефана // Математическое моделирование. 2008. Т. 29. № 3. С. 77.
42. *Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Е.* Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986. 280 с.
43. *Васенин Р.М.* Коэффициент диффузии и природа диффундирующих молекул // Высокомолекулярные соединения. 1960. Т. 2. № 8. С. 857.
44. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд. АН СССР, 1962.
45. *Long F.A., Richman D.* Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Glassy Polymers and their Relation to Time Dependent Diffusion Phenomena // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. No. 3. P. 513. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01488a002>.
46. *Kishimoto A., Kitahara T.* Differential permeation and absorption. J. Polym. Sci. P. A-1. Polym Chem. 1967. V. 5. No. 8. P. 2147. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1967.150050830>.
47. *Дерачиц Н.А.* // Тезисы доклада 5 Всес. совещ. Углеродные сорбенты и их применение в промышленности. Пермь, 1991.
48. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
49. *Райченко А.И.* Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наукова думка, 1981. 395 с.
50. *Попов А.М. и др.* В сб.: Вопросы горения и тушения полимерных материалов в обогащенных кислородом материалах. Вып. 2. М.: ВНИИПО, 1977.
51. *Сергеев Г.Г.* Основы тепло массообмена в реагирующих средах. Минск: Наука и техника, 1977. 232 с.
52. *Карташов Э.М., Партон В.З.* Динамическая термоупругость и проблемы термического удара // Итоги науки и техники. Сер. Механика деформирующего твердого тела. М.: ВИНТИ, 1991. Т. 22. С. 55.
53. *Чалых А.Е., Бабаевский П.Г.* Пористые полимерные материалы. Структура, гигроскопичность, проницаемость. М.: Легк. и пищ. пром., 1982. 35 с.
54. *Рейтлингер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 268 с.

## References:

1. State report "On the state of protection of the population and territories of the Russian Federation from natural and man-made emergencies in 2018". М.: Ministry of Emergency Situations of Russia, 2019. 344 p. [in Russian]. <http://docs.cntd.ru/document/902181800> (accessed: 20.11.2019).

2. *Barrer R.M.* Transient flow of gases in sorbents providing uniform capillary networks of molecular dimensions // *Trans. Faraday Soc.* 1949. V. 45. P. 358. DOI: <https://doi.org/10.1039/TF9494500358>.
3. *Crank J.* The Mathematic of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1956. 384 p.
4. *Lykov A.V., Mikhailov Yu.A.* Theory of heat and mass transfer. M.: Gosenergoizdat, 1963. 535 p. [in Russian].
5. *Grinberg G.A.* // *Journal of Applied Mathematics and Mechanics.* 1967. V. 31. No. 2. P. 393 [in Russian].
6. *Lyubov B.Ya., Kartashov E.M.* // *Izvestiya vuzov. Ser. Fizika [Soviet physics journal].* 1970. No. 12. P. 97 [in Russian].
7. *Hwang S.T., Kammermeyer K.* Membranes in Separation Techniques of Chemistry. N.Y.: Wiley Interscience, 1975.
8. *Sherwood T.K., Pigford R.L., Wilke C.R.* Mass transfer. N.Y.: McGraw-Hill Inc., 1975.
9. *Lyubov B.Ya., Yalovoy N.N.* // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* 1959. V. 17. No. 4. P. 679 [in Russian].
10. *Zubov L.I. et al.* // *Vysokomol. soed. Ser. A [Polymer Science. Series A].* 1980. V. 22. No. 6. P. 1347 [in Russian].
11. *Rudobashta S.P., Kartashov E.M.* Diffusion in chemical engineering processes. M.: Khimiya, 1993. 208 p. [in Russian].
12. *Stepanov R.D., Shlenskii O.F.* Strength calculations for plastic constructions working in liquid media. M.: Mashinostroyeniye, 1981. 136 p. [in Russian].
13. *Chalykh A.E.* Diffusion in polymer systems. M.: Khimiya, 1987. 321 p. [in Russian].
14. *Kartashov E.M.* Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids. Manual. 2 Ed. M.: Vysshaya shkola, 1985. 480 p. [in Russian].
15. *Kartashov E.M.* // *Izvestiya AN SSSR. Ser. Energy eng. and transport [Thermal Engineering].* 1986. No. 6. P. 116 [in Russian].
16. *Kartashov E.M.* // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* 2012. V. 85. No. 5. P. 1 [in Russian].
17. *Bogdanova L.M., Irzhak V.I., Rozenberg B.A.* // *Vysokomol. soed. Ser. A [Polymer Science. Series A].* 1986. V. 28. No. 7. P. 1518 [in Russian].
18. *Astarita G.* Mass transfer with chemical reaction. Amsterdam, London: Elsevier, 1967.
19. *Moiseev Yu.V., Zaikov G.E.* Chemical stability of polymers in aggressive media. M.: Khimiya, 1979. 287 p. [in Russian].
20. *Zaikov G.E., Iordanskiy A.L., Markelov V.S.* Diffusion of electrolytes in polymers. M.: ХИМИЯ, 1984. 240 p. [in Russian].
21. *Lykov A.V.* // *Izvestiya AN SSSR. Ser. Energy eng. and transport [Thermal Engineering].* 1969. No. 2. P. 3 [in Russian].
22. *Peterlin A.J.* // *Separ. Sci. Technol.* 1979. V. 14. No. 9. P. 239.
23. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion. 2<sup>nd</sup> Ed. London: Oxford University Press, 1985.
24. *Lykov A.V.* // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* 1965. V. 9. No. 3. P. 287 [in Russian].
25. *Soloviev I.A.* // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics.* 1981. V. 40. No. 2. P. 373 [in Russian].
26. *Kudinov V.A., Kudinov I.V.* // *High Temperature.* 2013. V. 51. P. 268. DOI: [10.1134/S0018151X1204013X](https://doi.org/10.1134/S0018151X1204013X).
27. *Kosenko R.Yu., Iordanskiy A.L., Zaikov G.E.* // *Vysokomol. soed. Ser. A [Polymer Science. Series A].* 1986. V. 28. No. 4. P. 878 [in Russian].
28. *Polyshchuk A.I. et al.* // *Vysokomol. soed. Ser. A [Polymer Science. Series A].* 1988. V. 30. No. 5. P. 1023 [in Russian].
29. *Kartashov E.M.* Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids. M.: Vysshaya shkola, 2001. 540 p. [in Russian].

30. *Kartashov E.M.* // Journal of Engineering Physics and Thermophysics 2001. V. 74. No. 2. P. 171 [in Russian].
31. *Kudinov V.A., Kartashov E.M., Kalashnikov V.V.* Analytical solutions to the problems of heat and mass transfer and thermoelasticity for multilayer structures. M.: Vysshaya shkola, 2005. 432 p. [in Russian].
32. *Rudobashta S.P., Kartashov E.M.* Diffusion in chemical engineering processes. M.: Kolos, 2010. 480 p. [in Russian].
33. *Kartashov E.M.* Extended abstract of doctor. sci. (Phys. Math.) dissertation. L., 1982 [in Russian].
34. *Troitskiy G.V.* In.: Electrophoretic methods of protein analysis. Novosibirsk: Nauka, 1981. P. 10 [in Russian].
35. *Trofimov N.I., Kanovich M.Z., Kartashov E.M et al.* Physics of composites. M.: Mir, 2005. V. 1. 456 p. [in Russian].
36. *Kartashov E.M., Bartenev G.M.* Dynamic effects in solids under conditions of interaction with intense energy flows. // Itogi nauki i tekhniki. Ser. Khimiya i tekhn. vysokomol. soed. [Sci. techn. findings. Ser. Polymers]. M.: VINITI, 1988. V. 25. P. 3. [in Russian].
37. *Kartashov E.M., Remizov O.I.* // Izvestiya vuzov. Ser. Energetika [Bulletin of higher ed. inst. Ser. Energ. Eng.]. 2004. No. 1. P. 62 [in Russian].
38. *Manin V.N., Gromov A.N.* Physico-chemical resistance of polymeric materials under operating conditions. L.: Khimiya, 1980. 248 p. [in Russian].
39. *Kudinov V.A., Kudinov I.V.* // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2011. V. 84. No. 5. P. 1065 [in Russian].
40. *Aleksashenko A.A., Komarov Yu.A., Molchadskii I.S.* Heat and mass transfer in fire conditions. M.: Stroiizdat, 1982. 175 p. [in Russian].
41. *Kartashov E.M., Krotov G.S.* // Mathematical modeling. 2008. V. 29. No. 3. P. 77 [in Russian].
42. *Kokotov Yu.A., Zolotarev P.P., El'kin G.E.* Theoretical basis of ion exchange. Complex ion exchange systems. L.: Khimiya, 1986. 280 p. [in Russian].
43. *Vasenin R.M.* // Vysokomol. soed. [Polymer Science]. 1960. V. 2. No. 8. P. 857 [in Russian].
44. *Timofeev D.P.* Kinetics of adsorption. M.: Izd. AN SSSR, 1962 [in Russian].
45. *Long F.A., Richman D.* Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Glassy Polymers and their Relation to Time Dependent Diffusion Phenomena // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. No. 3. P. 513. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01488a002>.
46. *Kishimoto A., Kitahara T.* Differential permeation and absorption. J. Polym. Sci. P. A-1. Polym Chem. 1967. V. 5. No. 8. P. 2147. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1967.150050830>.
47. *Derachits N.A.* // Proceedings of 5 All-Union Meeting Carbon sorbents and their application in industry. Perm, 1991 [in Russian].
48. *Nikolaev N.I.* Diffusion in membranes. M.: Khimiya, 1980. 232 p. [in Russian].
49. *Raichenko A.I.* Mathematical theory of diffusion in applications. Kiev: Naukova dumka, 1981. 395 p. [in Russian].
50. *Popov A.M. et al.* In: Issues of combustion and quenching of polymeric materials in oxygen-enriched materials. Issue 2. M.: VNIPO, 1977 [in Russian].
51. *Sergeev G.G.* Foundations of heat and mass transfer in reactive media. Minsk: Nauka i tekhnika, 1977. 232 p. [in Russian].
52. *Kartashov E.M., Parton V.Z.* Dynamic thermoelasticity and thermal shock problems // Itogi nauki i tekhniki. Ser. mekh. deform. tv. tela. [Sci. techn. findings. Ser. Mechanics deform. solids]. M.: VINITI, 1991. V. 22. P. 55 [in Russian].
53. *Chalykh A.E., Babaevskii P.G.* Porous polymeric materials. Structure, hygroscopicity, permeability. M.: Legk. pishch. prom., 1982. 35 p. [in Russian].
54. *Reitlinger S.A.* Permeability of polymeric materials. M.: Khimiya, 1974. 268 p. [in Russian].