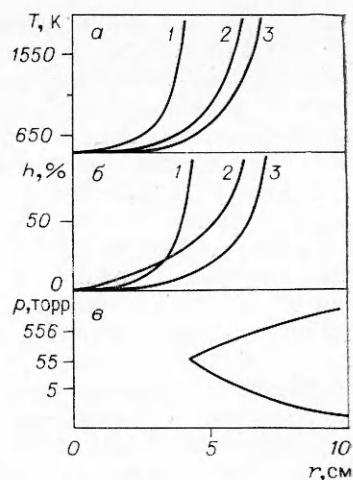


Рис. 7. Зависимость T , η и p от диаметра сосуда для реакции фторирования водорода при p , атм: 1 — 55,67, 2 — 5,567, 3 — 556,7.



стеме инициирует сплошь разветвленную цепную реакцию, которая сопровождается второй вспышкой — тепловым взрывом.

3. Чем ближе к пределу цепнотеплого воспламенения, тем быстрее протекает реакция.

4. Отношение теплового периода индукции к кинетическому увеличивается по мере приближения к цепнотепловому пределу.

5. Кривые зависимости концентрации активных центров от времени в неизотермическом случае в окрестности предела имеют минимум. Это объясняется тем, что в ходе процесса меняется соотношение между скоростями реакций обрыва и разветвления.

6. Внутри полуострова цепного воспламенения велика роль реакций квадратичного обрыва.

Поступила в редакцию
10/VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 231, 4, 915.
2. В. Т. Гонтковская, А. А. Овчинников, А. Н. Перегудов. Кинетика и катализ, 1978, 19, 4, 840.
3. В. В. Азатян, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 2, 163.
4. Г. А. Капралова, В. А. Катрановский и др. Кинетика и катализ, 1976, 17, 5, 1140.
5. В. Т. Гонтковская. ФГВ, 1974, 10, 3, 376.
6. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. ОНТИ, 1934.
7. Н. Н. Семенов. УФН, 1940, 23, 251.
8. В. В. Азатян, Е. И. Динабург и др. ФГВ, 1976, 12, 2, 375.

ОЦЕНКА СКОРОСТИ ДЕСТРУКЦИИ И МЕХАНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ МОЩНОМ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИИ В ПОЛИМЕРАХ

В. А. Копотев, И. В. Немчинов

(Москва)

При воздействии на полимеры мощных потоков излучения различных длин волн, мощных потоков быстрых частиц (электронов, ионов и квазинейтральной плазмы) полимер может быстро нагреваться до достаточно высоких температур и подвергаться интенсивной термической деструкции. В результате происходит образование газа, вспенивание полимера и его взрывообразное расширение. Подобные же процессы при интенсивном «испарении» полимера могут иметь место и при подводе к нему энергии механизмом обычной теплопроводности из горячей плазмы, находящейся в контакте с полимером и образованной, например, при оптическом и электрическом разряде.

Расчет движения вещества при «взрыве» или «горении» полимера за счет мощного выделения в нем энергии, скоростей его деструкции и расширения, возникающих давлений и величин температуры может быть проведен современными численными методами, во всяком случае для одномерных задач (см., например, решение плоской нестационарной задачи об абляции диэлектрика теплопроводностью из плазмы при мощном электроразряде [1]). Однако для достаточно правильной количественной оценки этих параметров необходимы сведения о величинах констант K быстро протекающих реакций при высоких давлениях p и температурах T , развивающихся при мощном энергосвободении, сведения о которых подчас отсутствуют, а иногда и более глубокое изучение всей физико-химической и механической картины разрушения полимера. Для этого необходима постановка соответствующих экспериментов и предварительная оценка возможных механических и тепловых параметров, характеризующих происходящие процессы.

Эта оценка позволила бы определить тот диапазон p и T , который мог бы быть достигнут и в котором могли бы быть проведены исследования кинетики разложения. При этом желательно, чтобы такие эксперименты были по возможности простыми для облегчения их анализа и интерпретации, например, проводились бы при однородном энергосвободении и расширении полимера. Они позволили бы проверить правильность принятых априори схем разложения и оценивать величины K . В то же время анализ явлений в простейших ситуациях был бы определенным этапом в решении более сложных, в том числе многомерных, задач при неоднородном энергосвободении в полимере и неоднородном его разрушении.

Такая оценка представляет интерес и для определения возможных технологических приложений воздействия мощных потоков энергии — обработки различных материалов [2]. С другой стороны, желательно выяснить, насколько существенно влияют величины K на достигаемые параметры, хотя бы в наиболее простых режимах воздействия на полимеры.

1. Рассмотрим следующую простейшую модель: полубесконечный цилиндр с жесткими стенками, в нем подвижный поршень массой M , перемещающийся без трения. Под поршнем находится полимер массой M_0 , в котором происходит объемное энергосвободение заданной мощности. Вспениваясь, полимер расширяется и приводит в движение поршень. Энергия расширения газа тратится на ускорение поршня. Если $M \gg M_0$, то скорость движения поршня будет невелика по сравнению со скоростью звука, давление будет выравнено в объеме под поршнем. Это облегчает анализ происходящих процессов. Если же и энергосвободение одинаково во всем объеме, то вообще все процессы в нем будут слабо отличаться от точки к точке — расширение будет однородным.

В процессе разложения полимер расслаивается на две фазы: газовую с относительной концентрацией β и конденсированную с концентрацией $(1-\beta)$. Если расслоение на газовую и конденсированную фазы в процессе испарения идет при термодинамическом равновесии этих фаз, то термодинамика в этом случае дает зависимость $\beta = \beta(p, v)$ (здесь и ниже v — удельный объем смеси фаз), что позволяет написать в двухфазной области уравнение состояния. Для полимера же величина β обычно определяется кинетическим уравнением.

В самом деле, если рассматривать реакцию полимеризации — деполимеризации для некарбонизирующихся полимеров как динамический процесс, то условие равновесия этой реакции при данной температуре описывается константой равновесия K_p . Термодинамика устанавливает связь между K_p и изобарно-изотермическим потенциалом образования ΔG :

$$K_p = \exp(-\Delta G/RT).$$

В достаточно большом диапазоне температур для полимеров, согласно [3], имеем $\Delta G = -A + BT$, и при $T > (A/B) = T_p$ полимер должен в основном разложиться. Для большинства полимеров предельная температура $T_p = 450-650$ К. На практике же полимеры могут существовать в неразложившемся состоянии некоторое время и при температурах $T \gg T_p$, поскольку для прохождения процесса деполимеризации образовавшегося полимера требуется определенная энергия активации E_a .

При деструкции, которая идет достаточно интенсивно, в области $T \geq T_p + 300$ К имеем дело с сильно неравновесным процессом. Если вблизи равновесия существует обратный процесс — полимеризация, — способный конкурировать с прямым — деполимеризацией, то в данном случае при развитой деструкции из-за малой скорости протекания обратного процесса (полимеризации) им можно пренебречь:

$$d\beta/dt = (1-\beta)K, \quad (1)$$

где K — константа скорости деструкции.

Еще одна важная особенность полимеров состоит в их низкой теплопроводности (порядка $10^{-3} \div 10^{-4}$ см²/с), поэтому конденсированная и газовая фаза полимера могут не находиться в тепловом равновесии. Если в процессе движения меняется удельный объем смеси, а следовательно, и удельный объем газа v_g или энергия подводится только к одному из компонентов смеси газа и полимера, то устанавливается двухтемпературный режим: полимер имеет температуру T_c , а газ — T_g . Энергия же передается только от конденсированной фазы к газовой в результате поступления в последнюю газа, образующегося в разлагающемся полимере и имеющем его температуру T_c .

Для определенности рассмотрим один из возможных случаев мощного энерговыделения в полимере и его разложения, а именно, когда энергия выделяется только в конденсированной фазе, а газовая фаза в течение всего процесса остается прозрачной для излучения [2]. Это связано с тем, что для большого диапазона частот и мощностей излучения коэффициент его поглощения полимером может намного превышать таковой для газа. Отметим, однако, что рассматриваемая модель сравнительно легко может быть обобщена и на случай, когда существует эффективное поглощение излучения и в газовой фазе.

Пренебрегая теплопроводностью между газом и полимером, вязкостью полимера и поверхностным натяжением на границе полимер — газ, тем самым можем абстрагироваться от того, что газ распределен в полимере в виде пузырей и считать в течение всего процесса смесь газа и полимера достаточно однородной двухкомпонентной средой с давлением p , в которой концентрация газа равна β , а концентрация полимера $(1-\beta)$. Следует отметить, что, несмотря на принятое пространственно-однородное распределение газа и полимера в их смеси, каждый из компонентов имеет свою температуру (газ — T_g , а полимер — T_c) и ведет себя в некотором смысле независимо один от другого.

Масса полимера $(1-\beta) M_0$ изменяет свою внутреннюю энергию E_c в результате поглощения энергии источника $(1-\beta) M_0 \cdot F$ и в результате разложения, т. е.

$$dE_c/dt = (1-\beta) M_0 F - e_g(T_c) M_0 \cdot d\beta/dt,$$

где F — энерговыделение в единице массы полимера; $E_c = e_c(T_c) M_0 (1-\beta)$ — внутренняя энергия всей массы полимера; e_c и e_g — удельные энергии полимера и газа.

Для газового же компонента источник энергии — газ, поступающий из полимера в результате его деструкции, а уменьшение энергии происходит в результате расширения (ускорение поршня):

$$dE_g/dt = e_g(T_c) M_0 \cdot d\beta/dt - p \cdot dV/dt,$$

где $E_g = e_g(T_g) M_0 \beta$ — внутренняя энергия всей массы газа; V — объем, занимаемый смесью.

Уравнения энергии можно привести к виду

$$(1-\beta) c_c \cdot dT_c/dt = (1-\beta) F - Q \cdot d\beta/dt, \quad (2)$$

$$\beta c_g \cdot dT_g/dt = [e_g(T_c) - e_g(T_g)] \cdot d\beta/dt - p \cdot dv/dt, \quad (3)$$

Здесь c_c и c_g — удельные теплоемкости полимера и газа; $Q(T_c) = e_g T_c - e_c(T_c)$ — удельная теплота разложения полимеров; $v = 1/\rho = V/M_0$ — удельный объем смеси.

Уравнение динамики поршня имеет вид

$$M d^2x/dt^2 = Sp$$

(S — площадь поршня; x — высота его подъема) или

$$M_0/S \cdot M/S \cdot d^2v/dt^2 = p. \quad (4)$$

Эксперименты по термической деструкции полимеров для изучения качественного и количественного состава продуктов деструкции и кинетики реакции проводились при температурах от 500 до 1500 К [4, 5]. Результаты экспериментов по скоростям разложения [4] аппроксимированы следующей формулой:

$$K(T_c, \beta) = [1 - (1-\alpha) \exp(-\beta/\beta_0)] A \exp(-E_a/T_c), \quad (5)$$

где α и β_0 — параметры аппроксимации; A — постоянная, зависящая от материала. В таблице для ряда полимеров приводятся значения α , β_0 и E_a , а также K_0 и T_0 , которые используются для нахождения $A = K_0 \exp(E_a/T_0)$.

Полимер	$K_0 \cdot 10^{-3}/c$	T_0, K	$E_a \cdot 10^3 K$	α	β_0
Полистирол	0,2	606	27,5	0,2	0,6
Поли- α -метилстирол	0,2	548	27,5	0,5	0,2
Полиэтилен	0,12	665	31,5	2,0	0,4
Полипропилен	0,027	619	29,0	2,0	0,6
Полиизобутилен	0,072	584	24,5	1,0	—
Политетрафторэтилен	0,028	758	40,5	0,5	0,1
Полиметилакрилат	0,1	559	17,0	0,3	0,15
Полибутадиен	0,105	668	31,0	2,5	0,2

Данные по составу газа [4, 5] показывают, что некоторые полимеры, например политетрафторэтилен (тефлон) и поли- α -метилстирол, в случае пиролиза в вакууме при температурах 800—900 К образуют мономер почти со 100% выходом, тогда как при пиролизе полиэтилена, протекающем в сходных условиях, образуется смесь углеводородных фрагментов цепи различных размеров. Если температура пиролиза превышает 800 К, то природа летучих продуктов любого полимера в значительной степени зависит от применяемой температуры, и чем выше температура и давление, тем сильнее происходит расщепление продуктов деструкции на мелкие осколки.

В расчетах использовался состав газа, соответствующий такому температурному диапазону, в котором наблюдалось интенсивное разложение полимера при рассматриваемых условиях. Систему (1) — (5) дополняет соотношение

$$p = RT_g/\mu v_g = \rho_c RT_g/\mu \cdot \beta/[(\tilde{v}-1) + \beta], \quad (6)$$

где μ — молекулярный вес газа; $\tilde{v}(t) = v(t)/v_c$ — безразмерное расширение; $\tau = \beta v_g + (1 - \beta) v_c$. Начальные условия для (1) — (6) задаются при $t=0$:

$$T_c = T_g = T_0; \quad \beta = 0; \quad \tilde{v} = 1; \quad d\tilde{v}/dt = 0. \quad (7)$$

Из (1) — (7) видно, что для данного полимера при заданном энерговыделении $F(t)$ все функциональные зависимости $T_g(t)$, $T_c(t)$, $p(t)$, $\beta(t)$, $v(t)$ будут сохраняться, если выполняется критерий подобия

$$M_0 \cdot M/S^2 = \text{const} = m_2.$$

2. По описанной выше модели проведены серии расчетов для полистирола и тефлона. При выборе величин мощности энерговыделения F имелось в виду, что одним из возможных источников энергии может быть лазер с энергией порядка 1 кДж и длительностью импульса порядка 1 мс, т. е. мощностью порядка 1 МВт. Варьируя радиус пятна облучения R от 1 до 0,3 см и изменяя толщину нагреваемого слоя полимера (например, с помощью красителя или изменением длины волны лазера) от 0,3 до 0,03 см при плотности $\rho_c \sim 1 \text{ г/см}^3$, будем получать F в диапазоне 1—100 МВт/г.

На рис. 1 и 2 приводятся зависимости температур $T_c(t)$ и $T_g(t)$ (штриховые кривые), давления $p(t)$, степени разложения полимера $\beta(t)$ и безразмерного расширения $\tilde{v}(t) = v(t)/v_c$ для полистирола и тефлона соответственно при $F=4,2$ (3); 13,9 (2); 42 (1) МВт/г. Сравнение

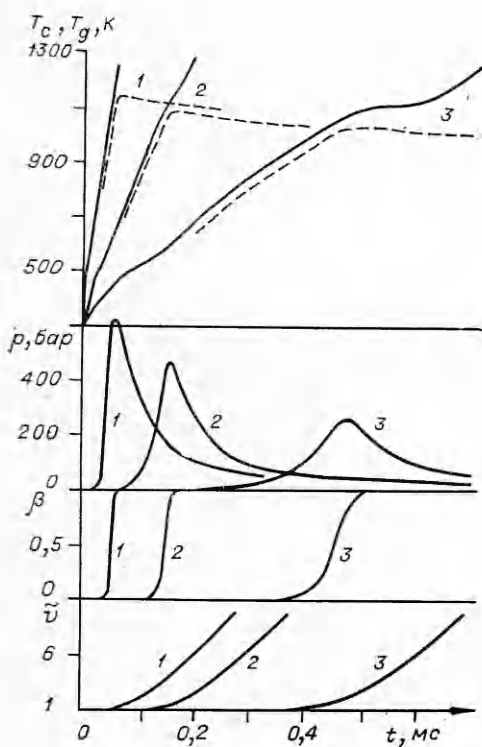


Рис. 1.

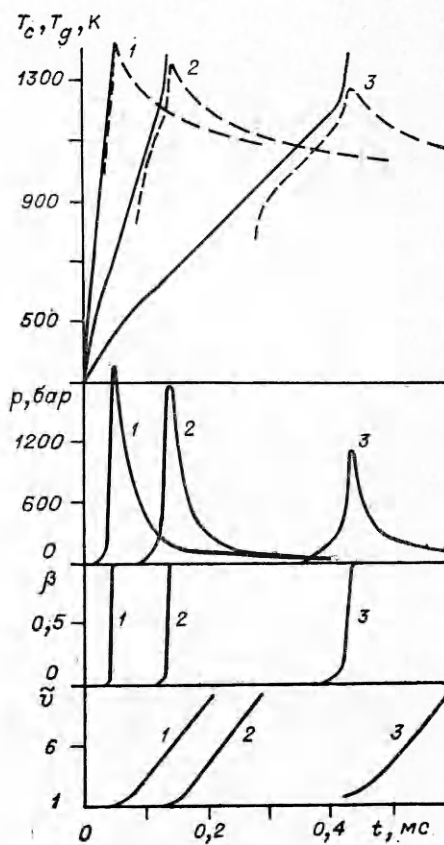


Рис. 2.

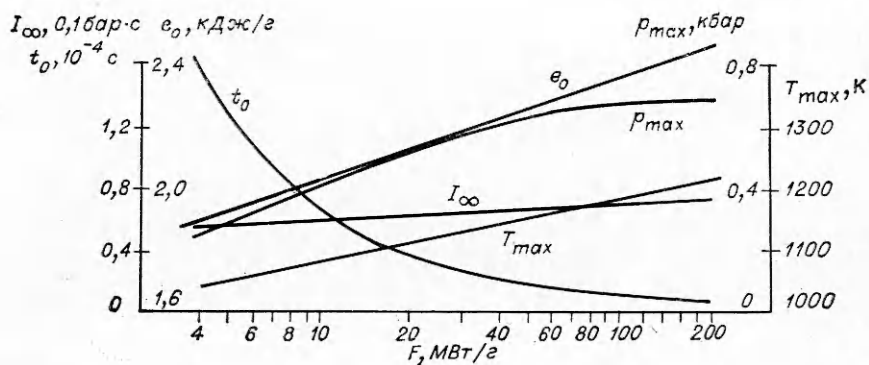


Рис. 3.

рис. 1 и 2 показывает существенную зависимость всех изучаемых параметров от вида полимера.

Графики зависимостей максимальных давлений $p_{\max}$ и максимальных температур газа $T_{\max}$, а также полного импульса отдачи $I_{\infty} = \int_0^{\infty} p \cdot dt$, удельной энергии разложения полимера e_0 и времени его полного разложения t_0 от F представлены на рис. 3, 4 для полистирола и тефлона соответственно. Видно, что зависимости $T_{\max}$, I_{∞} и e_0 от F довольно слабые. Заметный рост $p_{\max}(F)$ с увеличением F наблюдается только, пока характерное время расширения $t_* \sim m/[\rho_s \cdot p_{\max}(F)]^{1/2}$ остается меньше времени полного разложения $t_0(F)$. При $t_* > t_0$ $p_{\max}$ становится пропорционально $T_{\max}$ (обозначим $p_{\max}(T_{\max}) = p_*$) и аналогично $T_{\max}$ слабо увеличивается с ростом F .

Из зависимостей $\beta(t)$ (см. рис. 1, 2) видно, что разложение полимеров происходит очень быстро, но наблюдается задержка начала этого процесса, большая по сравнению с длительностью разложения. Так, для полистирола при $F=4,2$ МВт/г эти времена соответственно равны 400 и 130 мкс.

Разность температур T_c и T_g в течение процесса разложения составляет около 40° для полистирола и около 70° для тефлона, тем не менее пренебрежение ею более чем на порядок уменьшило бы скорость разложения, что сильно бы сказывалось на поведении всех механических параметров (см. ниже).

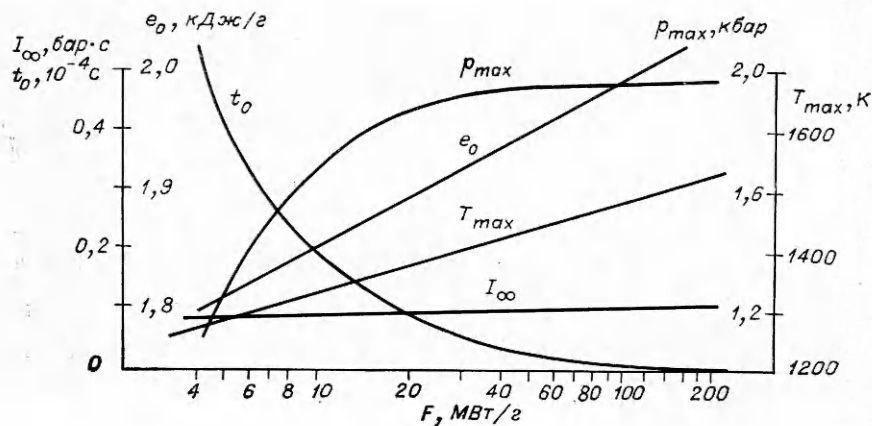


Рис. 4.

Обращает на себя внимание то, что в результате экстраполяции (согласно [3]) теплоемкости полимера $c_p(T_c)$ в область высоких температур теплота реакции разложения $Q_0 > 0$ при T_c выше некоторого значения T_c^* и деструкция превращается из эндотермической реакции в экзотермическую. У тефлона (см. рис. 2) $T_c^* \approx 1200$ К и при $T_c > 1200$ К наблюдается увеличение скорости роста температуры и разложения.

У полистирола же (см. рис. 1) $T_c^* \approx 1140$ К и в рассматриваемом диапазоне величины F основная его масса успевает разложиться при $T_c < T_c^*$. Нетрудно оценить значение величины F_0 , выше которого основная масса полимера будет разлагаться в экзотермической реакции, т. е. с выделением энергии: для тефлона $F_0 = 1$ МВт/г, для полистирола $F_0 = 60$ МВт/г. Такое изменение характера реакции, существенным образом влияющее на кинетику разложения, требует экспериментальной проверки и изучения.

На примере полистирола выяснялось влияние параметров α и β_0 из формулы (5), которая аппроксимирует зависимость $K(T_c, \beta)$, на механику процесса. Параметр α характеризует начальную скорость деструкции, зависящую от способа приготовления полимера.

На рис. 5 приведены зависимости $p(t)$, $\beta(t)$ и импульса отдачи $I(t)$ полистирола при $m = 1$ г/см² и $\alpha = 2(1)$, $0,2(2)$, и $0,02(3)$. Видно, что при $F = 4,2$ МВт/г и $t_* < t_0$ увеличение α приводит к значительному

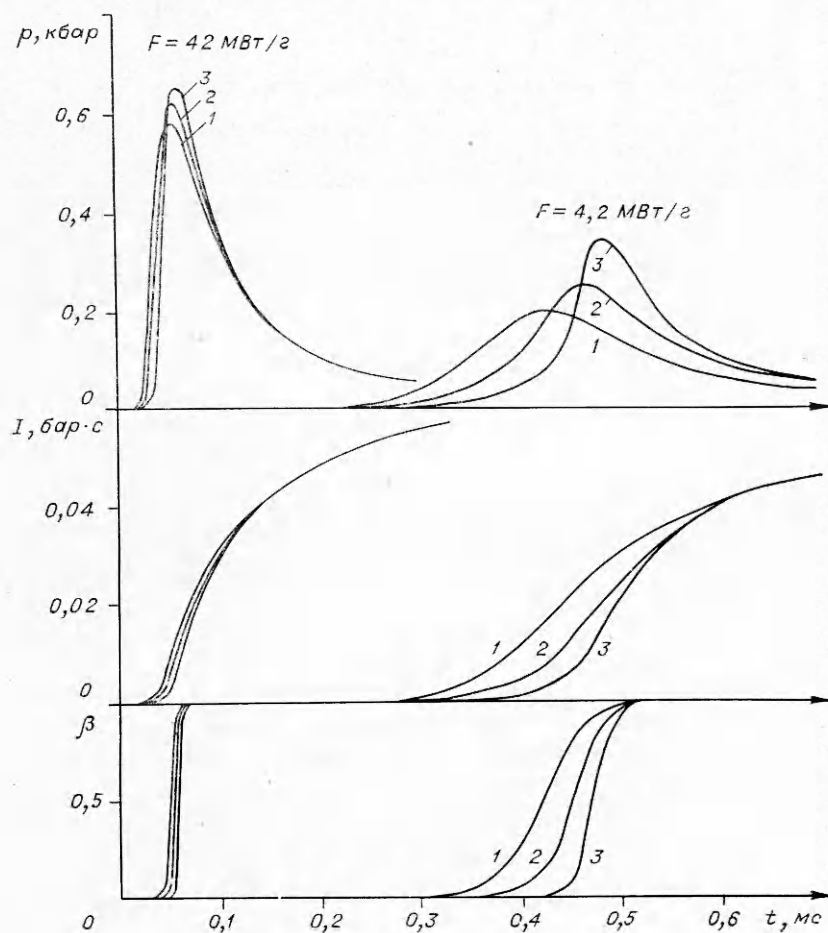


Рис. 5.

уменьшению максимального давления при расширении (при $\alpha=0,02$, $p_{\max}=340$ бар, а при $\alpha=2$, $p_{\max}=200$ бар) и к более раннему по времени достижению этого максимума при сохраняющемся полном импульсе I_{∞} .

В случае же $F=42$ МВт/г, такое же изменение α приводит к меньшему влиянию на механику, так как $t_* \geq t_0$. Следовательно, в случае

$$t_0(F) > m/(\rho_* p_*)^{1/2} \quad (9)$$

необходимо точное описание кинетики разложения. Соотношение (9), устанавливающее связь между F и m для данного полимера, является критерием сильного влияния кинетики на механические параметры.

Таким образом, рассмотренная двухтемпературная модель разлагающегося полимера позволила выяснить некоторые закономерности процесса разложения и сделать оценки механических и тепловых величин.

Поступила в редакцию
5/IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Гушин, Ю. П. Попов. ЖВММФ, 1977, 17, 5, 1248.
2. S. H. Slivinsky and N. E. Ogle. J. Appl. Phys., 1977, 48, 3660.
3. Д. В. Ван Кревелен. Свойства и химическое строение полимеров. М., «Химия», 1976.
4. С. Мадорский. Термическое разложение органических полимеров. М., «Мир», 1967.
5. Н. Грасси. Химия процессов деструкции полимеров. М., 1959.

РАЗВИТИЕ ОЧАГА ГОРЕНИЯ В ЖИДКОМ ВВ

А. Д. Марголин

(Москва)

Развитие очага горения в жидком взрывчатом веществе (ЖВВ) — существенный этап при инициировании и распространении взрывного превращения в ЖВВ [1, 2]. Под действием продуктов сгорания давление в пузырьке повышается и приходит в движение окружающая жидкость. Крайние случаи: спокойное горение при почти постоянном давлении, близком к давлению вдали от пузырька, и ускоряющееся горение, которое сопровождается резко повышающимся давлением, когда жидкость вокруг пузырька не успевает «расступиться».

Радиальное движение невязкой несжимаемой жидкости, окружающей сферический пузырек, описывается уравнениями Эйлера и неразрывности в сферической системе координат с началом в центре пузырька

$$\partial v / \partial t + v \cdot \partial v / \partial r = -1/\rho_0 \cdot \partial p / \partial r, \quad (1)$$

$$\partial v / \partial r + 2v/r = 0, \quad (2)$$

где v — скорость движения жидкости в радиальном направлении; r — текущий радиус; p — давление; ρ_0 — плотность жидкости; t — время.