

УДК 541.126

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАКРОКИНЕТИКИ ПИРОЛИЗА
ПОЛИМЕРОВ*Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал.*

В работе рассмотрены кинетические закономерности пиролиза термопластичных полимеров. Обсуждено влияние внешней среды — инертных и химически активных газов — на скорость пиролиза. Рассмотрен тепло-, массообмен на поверхности деструктирующего полимера и влияние на него скорости нагрева и мощности теплового потока.

Библиография — 67 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2019
II. Методика изучения пиролиза полимеров	2020
III. Измерение температуры поверхности полимеров при пиролизе	2024
IV. Влияние окислителя и химически активных газов на пиролиз термопластов	2028
V. Закономерности макрокинетики пиролиза полимеров	2029

I. ВВЕДЕНИЕ

В связи с непрерывным ростом производства и применения полимерных материалов исключительное значение приобретает их устойчивость к воздействию внешних факторов, в частности к действию тепловых потоков различной интенсивности. При действии на поверхность полимера теплового потока происходит его прогрев и термическая деструкция, которая имеет важное значение с различных точек зрения.

Многие полимеры предназначены для использования при высоких температурах окружающей среды, а также могут подвергаться воздействию мощных тепловых потоков от пламени и других источников. Поэтому знание механизма термического разложения полимеров может быть использовано для направленного изменения их свойств с целью создания пожаробезопасных синтетических полимерных материалов.

По характеру теплового воздействия на полимер (мощности теплового потока, температуры окружающей среды) процессы термической деструкции можно разделить на две категории. К первой относятся объемные процессы изотермической деструкции полимерного образца, ко второй — поверхностная деструкция полимера, которую обычно называют линейным пиролизом.

Детальное обсуждение вопросов изотермической деструкции полимеров, рассмотрение теоретических аспектов, попытка установить зависимость механизма разложения полимеров от их строения проведены рядом исследователей, и по этому поводу написаны исчерпывающие монографии Еллинека [1], Грасси [2], Мадорского и др. [3, 4, 5].

Считают [6], что экстраполяция данных по изотермической кинетике в блоке на диапазон скоростей деструкции, обычно встречающихся при поверхностном пиролизе и горении, несправедлива.

Для того, чтобы определить макрокинетические характеристики горения, эффективность абляционной теплозащиты, эффективность огнезащитных полимерных покрытий и параметры других процессов, которые характеризуются наличием высоких температур и высоких тепловых потоков, необходимо иметь представление о кинетических закономерностях процесса пиролиза, влиянии на него окружающей атмосферы, скорости нагрева поверхности полимера или мощности теплового потока, структуры полимера, термохимических и теплофизических свойств полимерных материалов и т. п.

Согласно существующим взглядам [5], полимеры, по типу термической деструкции можно распределить на три вида: первые деструктируют нацело с разрывом основной цепи; второй тип включает отрыв боковых фрагментов и эти полимеры дают летучие газообразные продукты и коксовый остаток; третий тип — сшитые полимеры, дающие мало летучих продуктов, много кокса.

Не вдаваясь в подробности механизма термической деструкции, на сегодняшний день основной задачей является установление лимитирующей стадии процесса пиролиза полимеров при высоких температурах и связь макрокинетических параметров этого процесса с кинетическими характеристиками низкотемпературной «изотермической» деструкции. Ответ на этот вопрос можно дать, лишь проанализировав экспериментальные данные по высокотемпературному пиролизу, опубликованные в печати.

Наиболее простым случаем является термическая деструкция и пиролиз термопластов, т. е. когда полимер газифицирует полностью, без остатка. В этом случае можно изучать явление высокотемпературной деструкции и пиролиза в квазистационарных условиях. В случае же полимеров второго и третьего типа, на поверхности конденсированной фазы будет происходить накопление со временем карбонизованного остатка, что приведет к непрерывному изменению условий тепло-, массообмена на границе раздела газовой и конденсированной фаз. Настоящая работа посвящена анализу экспериментальных данных по пиролизу термопластов.

II. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕРОВ

В настоящее время разработан ряд методов, позволяющих изучать макрокинетические характеристики пиролиза в интервале температур и скоростей пиролиза, недоступном для классических изотермических методов. Они основаны как на измерении скорости потери массы испытуемого образца, так и на анализе летучих продуктов [3]. Существенным вопросом является регистрация температуры окружающей среды, температуры поверхности пиролизуемого полимера и теплового потока на поверхность образца.

Состав продуктов деструкции в условиях высокотемпературного пиролиза характеризует не только процессы, происходящие в конденсированной фазе, но также и вторичные реакции, происходящие в зоне прогрева. Анализ продуктов деструкции полимеров в зависимости от температуры окружающей среды, проведенный в работе [7], показывает, что увеличение температуры окружающей среды приводит к существенному снижению выхода мономера за счет вторичных реакций для полиметилметакрилата (ПММА), поли- α -метилстирола, полистирола (ПС), полипропилена (ПП) и других полимеров. (см. табл. 1). На выход мономера при пиролизе сильное влияние оказывают условия проведения эксперимента [7].

ТАБЛИЦА 1

Выход мономера (масс.% от общего количества летучих) при пиролизе некоторых органических полимеров в вакууме при повышенных температурах [7]

Полимер	T, °C		
	500	800	1200
Полиэтилен	0,03	5,5	26,4
Полипропилен	0,4	17,9	15,8
Полиизобутилен	36,5	69,0	13,0
Полистирол	51,0	10,5	0,6
Полиметилметакрилат	94,2	91,8	12,9
Политетрафторэтилен	96,6	91,2	78,1
Поли- α -метилстирол	100	88,5	37,7

Нагрев полимера в разработанных методах исследования пиролиза осуществляется различными путями: 1) потоком тепла от нагретой пластины [8—13]; 2) потоком тепла от массивного теплопроводящего блока [14—16]; 3) потоком теплового излучения [17—19]; 4) конвективным нагревом в струе горячего газа [20—24]; 5) тепловым потоком от диффузионного пламени, образующегося вблизи поверхности образца полимера, обтекаемого газообразным потоком окислителя [25—33] и др.

Первые работы по пиролизу полимеров проведены Шульцем и Деккером [8]. Сущность их метода заключалась в том, что образец полимерного вещества с постоянной силой с помощью груза прижимают к плоской поверхности металлической пластины, нагреваемой электрическим током. В центре пластины над испытываемым образцом приварен спай платино-платинородиевой термопары диаметром (d) 50 мкм. Дальнейшее развитие метод нагретой пластины получил в работах [9, 10, 12, 13].

Авторы [34, 35] для нагревания использовали не сплошную, а пористую пластину. По их мнению, использование сплошной пластины для изучения пиролиза приводит к увеличению скорости пиролиза за счет вымывания (эрозии) жидкого расплавленного слоя полимера из зазора между образцом и нагревателем потоком продуктов пиролиза. Однако многие из полученных ими данных имеют сильный разброс даже для материалов, которые сублимируются. Возможно, что в случае пиролиза термопластов, жидкий слой затекал в поры пластины еще до испарения, и поэтому техника пористой пластины не нашла применения для пиролиза.

Для реализации линейного пиролиза с предельно высокими уровнями теплового потока и скорости пиролиза предложено [14] использовать вместо пластины-нагревателя массивные блоки из меди или алюминия. На боковой поверхности блока смонтирован нагреватель и термосопротивление. В нижнем торце зачеканен спай микротермопары. Система подачи образца и регистрация скорости линейного пиролиза та же, что и в работе [8]. В приборах с блок-нагревателем чрезвычайно просто решается задача измерения q_s — теплового потока. Так, размещение на расстоянии l двух константановых спаев в нижней части медного блока, имеющего сечение близкое к площади торца (S) пиролизуемого образца, позволяет по показаниям получившейся дифференциальной термопары константан — медь — константан $\Delta T_{6л}$ найти

$$q_s = \lambda_m \frac{\Delta T_{6л}}{l}$$

где λ_m — теплопроводность меди.

В отличие от предыдущих методов, в работах [21, 22, 24] и др. нагрев поверхности полимерного образца осуществляется потоком нагретых газов.

В работе [22] температура потока нагретых газов варьировалась от 500 до 950°С, скорость потока в интервале 30–60 см/с. Для измерения температуры поверхности полимера и температурного профиля по оси образца внедряли хромель-алюмелевые термопары с диаметром проволоки 50 мкм.

В работе [21] обдув поверхности пиролизуемого образца осуществлялся выхлопными газами маленького лабораторного ракетного двигателя — продуктами сгорания $C_2H_8-O_2-N_2$ -смеси, и измерялась скорость пиролиза. Концентрация кислорода в окружающей атмосфере изменялась от 12 до 83 мол.%. Температура потока на срезе сопла ракетного двигателя составляла 1100°С. Плотность теплового потока составляла ~20 кал/см²·с. Скорость пиролиза определялась изменением длины пиролизуемого образца при обдуве его потоком продуктов сгорания в течение 9 с.

Для изучения процессов высокотемпературного пиролиза полимеров в потоке нагретых газов в работе [24] была предложена методика, позволяющая регистрировать массовую скорость пиролиза, температуру поверхности полимера и температуру потока газов.

Для исследования пиролиза брались образцы полимера начальной массы $\sim (2-3) \cdot 10^{-3}$ г, начальный диаметр которых d_0 составлял $1 \div 1,5$ мм. Образец помещали на спай Pt—Pt/Rh термопары (диаметр проволоки 20 мкм), концы которой через двухканальную соломку диаметром 1 мм выводились через усилитель на регистрирующее устройство. Пиролиз проводился в потоке газов, нагреваемых электропечью, скорость потока была выбрана постоянной (4 см/с). При введении в печь образец полимера расплавлялся и, обволакивая спай термопары, повисал на нем в виде жидкой капли. Спай термопары находится при этом в поверхностном слое образца и регистрирует температуру, близкую к температуре поверхности полимера. Изменение массы образца регистрировалось с помощью электронных микровесов, сконструированных на базе механотронного датчика МХ-1С — электронной лампы с подвижным анодом. Сигнал от механотрона через электронный преобразователь и усилитель регистрировался осциллографом Н-115. Типичные кривые

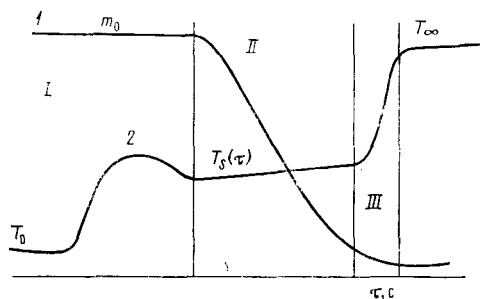


Рис. 1. Изменение массы (m) (1) и температуры (2) при пиролизе: I — прогрев полимера, II — пиролиз, III — регистрация температуры потока T_∞

изменения массы образца и температуры приведены на рис. 1. При введении образца в поток нагретых газов в первый период (I) происходит прогрев образца до температуры T_g , которая слабо меняется в процессе пиролиза образца полимера. По окончании процесса пиролиза термопара регистрирует температуру потока T_∞ .

Изучение деструкции малых образцов полимера в потоке нагретых газов в условиях пиролиза и горения проводилось в работе [26]. Экспериментальная установка

включала две нагревательные электрические катушки, образцы полимера (диаметром 1—2 мм) помещались между ними на конце горизонтально расположенного стеклянного волокна. Катушки нагревались до температуры $\sim 1000^\circ\text{C}$. Фотографически измерялся диаметр образца в процессе пиролиза и горения с точностью $1,27 \cdot 10^{-3}$ см. Оценка температуры поверхности полимера проводилась термопарой, на которую помещался образец полимера. Как и в предыдущем случае, температура образца быстро росла в первый период, затем она оставалась практически постоянной до полного исчезновения образца, после чего резко увеличивалась, регистрируя температуру внешней среды. Момент полного испарения полимера регистрировался фотографически.

Для увеличения теплового потока на поверхность полимера в условиях обтекания полимера потоком нагретых газов разработан метод [25], в котором над поверхностью полимера было организовано плоское диффузионное пламя. Температурный профиль в конденсированной фазе измерялся термопарой, заделанной внутрь образца. Для исследований брали цилиндрические образцы ПММА диаметром 1,9 см, длиной 3,71 см. Скорость линейного пиролиза измерялась на стационарном участке измерением времени, необходимого для пиролиза образца толщиной 1,27 см. Кроме термопарной методики, для измерения температуры поверхности использовались спектральные методы: регистрировались спектры испускания ПММА на длине волны 5,8 мкм (характеристическая полоса связи $\text{C}=\text{O}$ в мономере), и по их интенсивности определялась T_s . Оптические измерения температуры поверхности (T_{so}) показали хорошо воспроизводимую зависимость ее от концентрации кислорода в потоке. Полученные значения T_{so} всего лишь на несколько градусов выше, чем измеренные другими методами.

Термопарные измерения проводились Pt—Pt/Rh термопарами диаметром 15 мкм. Во всех случаях наблюдалась область относительно медленного роста температуры перед выходом на поверхность термопа-

ры. Размер этой области сильно уменьшается при увеличении скорости пиролиза. Основываясь на изменении характера шума термопары, авторы делают вывод о наличии на поверхности пиролизуемого ПММА жидкого слоя. В предположении, что профиль температуры в конденсированной фазе в условиях «квазистационарного» пиролиза описывается уравнением Михельсона [36]

$$T_{(x)} - T_0 = (T_s - T_0) \exp(-Ux/a) \quad (1)$$

где x — расстояние от поверхности, $T_{(x)}$ — текущая температура, T_0 — начальная температура, T_s — температура поверхности, a — коэффициент температуропроводности полимера, U — скорость линейного пиролиза. Авторы [25] для нахождения температуры поверхности обрабатывали полученные ими данные по температурным профилям в полулогарифмических координатах уравнения (1).

Авторы работ [34, 37] для изучения процессов горения использовали установку, аналогичную разработанной в [25]. Для поддержания поверхности образца на одном и том же расстоянии от среза сопла, через которое поступает окислитель, использовалась оптическая схема.

В работе [38] образец полимера обдувается не встречным, а попутным потоком и происходит «свечевое горение». Все измерения массовой скорости пиролиза в условиях свечевого горения проводились при достижении стационарных условий.

В работе [19] для изучения пиролиза в условиях горения использовались плоские диски полимеров толщиной 3–5 см с площадью поверхности пиролиза от 60 до 100 см². Образец помещали в кварцевую трубу длиной 61 см и диаметром 17 см. Через трубу пропускали азот-кислородную смесь заданного соотношения O_2/N_2 с расходом 50–70 л/мин. Установка снабжена двумя дополнительными мощными источниками теплового излучения, которые направлены на поверхность исследуемого полимера. Массовая скорость пиролиза измерялась непрерывно электронными весами. Для изучения влияния различных факторов на скорость пиролиза (\dot{m}) автором предварительно изучено влияние площади поверхности пиролиза на значение \dot{m} . При экстраполяции данных по зависимости \dot{m} от S автор получает различные значения площади поверхности, при которых \dot{m} перестает зависеть от S ; для полистирола — 3,0 м², полиметилметакрилата — 2,5 м², полиэтилена — 0,5 м², полипропилена — 0,3 м².

Для того, чтобы полностью исключить влияние теплопотерь от образца в окружающую среду, т. е. исключить влияние площади поверхности горящего образца на массовую скорость пиролиза, в работе [33] предложена методика исследования пиролиза в условиях диффузионного горения сферического образца, полностью охваченного пламенем. Образец полимера диаметром 10 мм с помощью кварцевого капиллярдержателя устанавливался на вертикально расположенной керамической сололке с наружным диаметром 1–1,5 мм. Эта сололка жестко соединялась с горизонтально расположенным штырем механотронного датчика, который регистрировал изменение массы пиролизуемого образца в условиях горения. Регулирование мощности теплового потока на поверхности полимера производилось путем изменения концентрации кислорода в смеси $N_2 + O_2$, продуваемой через кварцевую трубу диаметром 70 мм, от 20 до 100%. Поджиг образца осуществлялся газовой горелкой, которая выключалась сразу после начала горения образца. Для измерения теплового потока на поверхность полимера использовался

ТАБЛИЦА 2
Результаты температурных измерений при горении сферических образцов ПММА в атмосфере $N_2 + O_2$ [33]

$O_2, \%$	$T_f, ^\circ C$	$T_s, ^\circ C$	$dT/dr, \text{град/см}^*$
20	1350	460	5050
25	1520	480	6200
30	1660	500	7400

* Радиус образца при измерениях равен 4,5 см.

термопарный зонд, форма которого совпадала с формой изотермической поверхности образца. Температурный профиль внутри образца и температура поверхности пиролиза измерялась термопарой, вклеенной внутри образца на расстоянии 1 мм от поверхности. Диаметр Pt—Pt/Rh проволоки, используемой для термопар, составлял $0,02 \div 0,03$ мм. Наружный термопарный зонд жестко соединен с датчиком линейных перемещений, показания которого записывались на ленте осциллографа. Момент касания поверхности полимера наружным термопарным зондом регистрировался по отклику механотронного датчика на ленте осциллографа, а также визуально с помощью катетометра КМ-6 и отметчика времени. Преимуществом данной методики является то, что в одних и тех же временных координатах записывалось изменение массы пиролизуемого образца, температурный профиль в газовой и конденсированной фазах.

Величины максимальной температуры пламени (T_f), температуры поверхности (T_s) и градиенты температуры (dT/dr), определенные с помощью внешнего термопарного зонда, приведены в табл. 2.

Температуру поверхности и градиент температуры при высоких концентрациях кислорода (более 30 масс. %) измеряли с помощью внутренней термопары по выходу ее в газовую фазу, который регистрировался оптически и по резкому излому кривой изменения температуры. В работе [30] предложен аппарат для определения скорости деструкции в условиях пиролиза и горения, в котором цилиндрический реакционный сосуд диаметром 0,8 см и высотой 1 см соединен с кварцевым стержнем, который является коромыслом электронных весов. В приведенном аппарате можно проводить пиролиз в потоке воздуха и инертного газа. Плоский нагреватель, диаметр которого равен 0,9 см, расположен на расстоянии 0,8 см от поверхности образца. Разработанный прибор позволяет проводить одновременно запись температуры пиролизуемого образца и изменение его массы.

III. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ

Данные по кинетике деструкции полимеров обычно коррелируют на основе выражения Аррениуса для скорости пиролиза

$$\dot{m} = A \exp(-E/RT_s) \quad (2)$$

Если кинетические данные описываются этой зависимостью, то можно по данным, полученным в одной температурной области, предсказать как будет вести себя полимер в других температурных диапазонах.

В работе [6] отмечается, что успех корреляции ограничивался значением таких величин, как T_s , и термодинамических свойств конкретного полимера. При проведении экспериментов в низкотемпературной области до 300°С, когда процесс деструкции идет в «кинетической области», т. е. характерное время прогрева образца много меньше времени химической реакции, температура полимера равна температуре реакционного сосуда или температуре окружающей среды.

Штейнберг [15] рассмотрел физическую картину эндотермического объемного разложения (газификации) сферы вещества, кинетика распада которого протекает в соответствии с уравнением (2). Введя в рассмотрение характерные временные масштабы: время прогрева сферы

$$\tau_h = \frac{r^2}{a}$$

где r — характерный размер образца, a — температуропроводность и время разложения вещества при температуре T_s ,

$$\tau_r = [K_0 \exp(-E/RT_s)]^{-1}$$

он оценил относительную толщину реакционного слоя Δ .

При сравнительно низких температурах T_s (рис. 2а) $\tau_h \ll \tau_r$, и все вещество успевает прогреться до температуры $T \approx T_s$ (градиент температу-

ры по толщине образца практически равен нулю) задолго до того, как разложится сколь-нибудь заметная его часть $\Delta = r$. С увеличением T_s (рис. 2б) время разложения τ_r становится соизмеримым с продолжительностью прогрева τ_h , а $\Delta < r$. В пределе при $\tau_h/\tau_r \gg 1$ (рис. 2в) толщина реакционного слоя много меньше толщины материала $\Delta/r \ll 1$, т. е. деструкция идет вблизи горячей поверхности, перемещающейся вместе с волной прогрева. Профиль температуры в конденсированной фазе определяется соотношением между скоростью продвижения волны прогрева и теплофизическими характеристиками образца полимера по уравнению Михельсона [36]. При проведении реакции деструкции в режиме пиролиза измерение температуры связано с большими затруднениями. В ранних работах по линейному пиролизу методом нагретой пластины [8—13], а также при пиролизе нагретым металлическим блоком [14—16] термопара, которая предназначалась для регистрации поверхностной температуры, была зачеканена в металлический нагреватель. И за температуру поверхности принималась температура нагревателя.

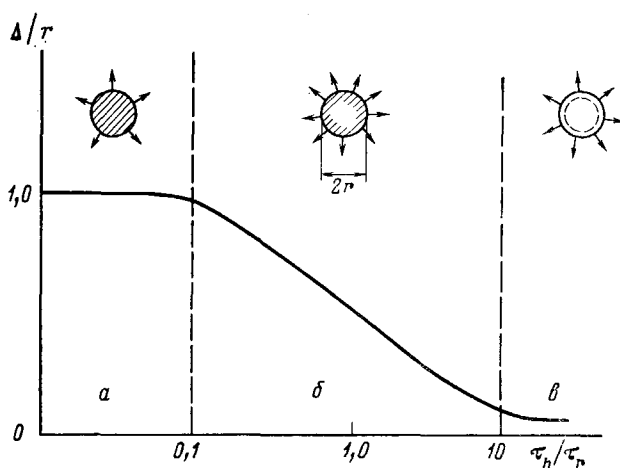


Рис. 2. Изменение относительной толщины реакционного слоя в зависимости от соотношения характерных времен тепловой релаксации τ_h и разложения τ_r [15]

Кентрел [10] впервые обратил внимание на то, что температура пиролизуемой поверхности отличается от температуры нагретого блока. Оказалось, что при изменении температуры нагревателя T_0 до 8 до 60°С скорость линейного пиролиза твердой уголекислоты увеличивается меньше чем в два раза, а температура поверхности T_s увеличивается от —52 до —42°С. Интересным фактом является значительный перегрев поверхности сухого льда по сравнению с температурой равновесной сублимации, соответствующей давлению газа в пленке ~ 1 атм. Он отметил, что при малых T_0 $T_s \approx T_0$, при высоких T_0 и больших скоростях линейного пиролиза эффект пленки может быть существенным и $T_s < T_0$. Автор рассмотрел задачу о теплопередаче в газовом зазоре, образующемся при линейном пиролизе между пластиной нагревателя и полимером и получил формулу, связывающую толщину зазора (z) с геометрическими размерами образца (r), скоростью линейного пиролиза (U), плотностью вещества (ρ), вязкостью продуктов пиролиза (γ) и величиной усилия (W), прижимающего полимер к нагретому телу

$$z = \frac{3}{2} (\pi r^4 \gamma \rho U / W)^{1/2} \quad (3)$$

Штейнберг [16] в проведенных им опытах по линейному пиролизу ПММА регистрировал линейную скорость разложения и тепловой поток к поверхности образца q_1 , который равен:

$$q_1 = \lambda (T_0 - T_s) / z \quad (4)$$

где T_0 — температура нагревателя. Используя уравнения (2)–(4), были рассчитаны значения величины ΔT , которые приведены на рис. 3.

Значения теплофизических констант газа в расчетах брались для тяжелого углеводорода — октана при температуре пластины. При самых больших скоростях пиролиза, достигнутых в работе, расчетная толщина газового зазора не превышала 30 мкм.

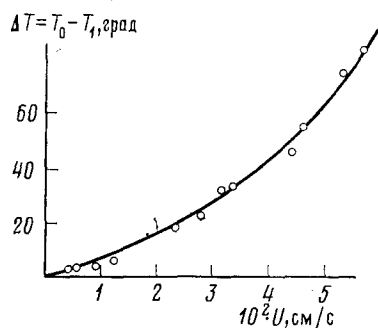


Рис. 3. Изменение температурного перепада по газовой пленке с ростом скорости пиролиза ПММА [14]

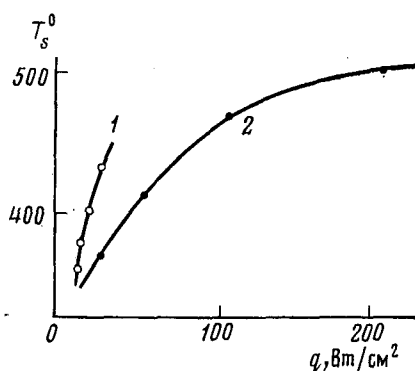


Рис. 4. Влияние мощности теплового потока на температуру поверхности ПММА при пиролизе; 1 — по данным работы [17], 2 — по данным работы [18]

В работе [14] авторы исследовали пиролиз линейного и сшитого ПММА. Расчет температур поверхности пиролизуемого материала в диапазоне умеренных скоростей пиролиза авторы проводили так же, как и в предыдущем случае, а для высоких скоростей, сделав предположение о том, что T_s постоянна, нашли ее графически по уравнению:

$$\frac{mr}{W^{1/2}} = \left(\frac{32}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\lambda (T_0 - T_s)}{v^{1/2} [c (T_s - T_\infty) + Q]}$$

Для линейного ПММА было получено значение $T_s = 450^\circ \text{C}$, а для сшитого 475°C .

При исследовании линейного пиролиза ПЭ и ПММА в работе [23] были измерены температуры поверхности пиролизуемых полимеров в зависимости от температуры окружающей среды и показано, что они постепенно растут.

В работах [22, 39] при изучении линейного пиролиза в потоке нагретых газов в интервале температур $500\text{--}950^\circ \text{C}$ найдено, что температуры поверхности и профили температур в конденсированной фазе независимо от условий эксперимента идентичны.

Повышение скорости линейного пиролиза авторы объясняют ускорением испарения продуктов деструкции с поверхности.

Авторы работы [40] для измерения температуры поверхности горящих топлив и полимерных связующих использовали метод инфракрасного излучения. С помощью этого метода ими были измерены температуры поверхности полимеров при горении как на воздухе, так и в атмосфере кислорода.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что при горении в кислороде T_s больше на $40\text{--}60^\circ$, чем при горении в воздухе. Этот же метод был использован в работе [25] для определения температуры поверхности пиролиза ПММА при горении.

Полученные в работах [17, 18] данные по влиянию мощности теплового потока на температуру пиролиза показывают, что при увеличении теплового потока на поверхность, ее температура растет (рис. 4). При этом при малых тепловых потоках наблюдается более резкая зависимость. Несовпадение данных [17] и [18] связано либо с неточностью

ТАБЛИЦА 3

Температуры поверхности (T_s) при горении некоторых полимеров [25, 40]

Полимер	λ , мкм	T_s , °C	
		на воздухе	в кислороде
Политилен	6,9	511	570
Полиизобутилен	6,9	428	469
Полиэфир — полиуретановый каучук	8,75	—	507
Полипропилен—гликоль — полиуретановый каучук	8,75	—	492
Полиметилметакрилат	8,75	417, 417	477—490, 527

ТАБЛИЦА 4

Значения температуры поверхности и констант выгорания полимеров на воздухе [26]

Материал	T_s , °C	K , с/см ²	
		экспер.	теор.
Политилен	538, 500*	39,8	57
Полипропилен	528	40,4	—
Нейлон-6	542	29,4	—
Полиметилметакрилат	416	36,3	57
Полистирол-бутадиен	—	44,1	—
Поливинилацетат	—	25,4	—
Целлюлоза ацетат	309	6,1	—
Полистирол	480** 494 480*	57,6	61
Поликарбонат	578	11,6	—
Фенольная смола	—	80,5	—
Полиамид	—	29,7	—

* — [43], ** [42].

определения теплового потока на поверхность полимера, либо с неточностью определения температуры.

Исследование влияния концентрации кислорода на T поверхности горящего образца ПММА проведено и другими авторами [34, 41], данные представлены на рис. 5.

Экспериментальные значения температур поверхности и скорости горения ряда полимеров представлены в табл. 4.

Систематические исследования влияния температуры окружающей среды на температуру поверхности термопластичных полимеров, пиролизующихся в потоке нагретых газов, проведены в работе [24], данные которой представлены в табл. 5.

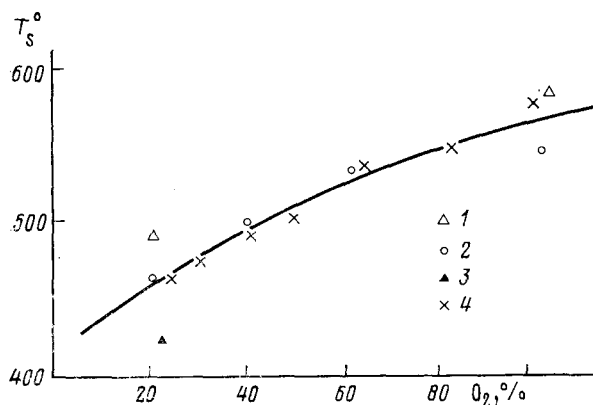


Рис. 5. Зависимость температуры поверхности пиролизующего образца ПММА в условиях горения от $[O_2]$; 1 — [25], 2 — [26], 3 — [33], 4 — [44]

Значения T_g (°C) при пиролизе термопластичных полимеров в потоке нагретых газов [24]

Полимер	T_{∞}					
	500	600	700	800	900	1000
ПММА	410	440	460	470	480	485
ПОМ	450	490	515	530	535	540
ПС	465	500	525	545	555	565
ПЭ	485	535	570	595	610	620
ПП	480	525	560	585	600	610

IV. ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЯ И ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГАЗОВ НА ПИРОЛИЗ ТЕРМОПЛАСТОВ

Исследования, проведенные многими авторами по влиянию кислорода на скорость «объемной» деструкции, которая изучалась термогравиметрически, показали, что присутствие кислорода в окружающей атмосфере обычно сильно ускоряет объемную деструкцию термопластов [44, 45]. Однако при пиролизе мы имеем дело с гораздо более высокими температурами, тепловыми потоками, скоростью прогрева образца и величинами скоростей деструкции, поэтому представлялось необходимым выяснить роль химически активных газов и кислорода в этой области.

В работе [21] поверхность пористого полимера нагревалась в струе лабораторного реактивного двигателя — продуктов горения смеси $C_3H_8-O_2-N_2$. Концентрация кислорода в окружающей атмосфере изменялась от 12 до 83 мол.%. Исследование скоростей пиролиза ПС, ПММА показало, что скорость пиролиза нечувствительна к кислороду. Другая серия экспериментов отличалась тем, что был выбран пористый образец и точно контролировалась концентрация любого испытуемого газа, продуваемого через него. Исследовано влияние N_2 , O_2 , ClO_3F , NO , NO_2 , Cl_2 , HCl , NH_3 и SO_2 на пиролиз ПС и ПММА. Результаты экспериментов показали, что при введении испытуемых газов происходит снижение скорости пиролиза ПММА и ПС при увеличении скорости потока исследуемых газов, а введение NO_2 и Cl_2 приводит к незначительному увеличению скорости пиролиза ПС. Уменьшение скорости деструкции при увеличении потока исследуемых газов связано с увеличением доли тепла, идущего на прогрев газа, и уменьшением тепла, идущего на прогрев полимера.

В работе [22] проведено изучение влияния концентрации кислорода на процесс пиролиза ПС и ПММА в потоке газа, нагретого до температуры 700°С. Увеличение концентрации O_2 не влияет на скорость линейного пиролиза ПС и приводит к незначительному увеличению ее в случае ПММА.

При изучении влияния кислорода на скорость линейного пиролиза полистирола, сополимеров стирол — бутадиена и смесей полистирола с о-фталевой, малеиновой кислотами и пропиленгликолем в работе [46] найдено, что при скоростях пиролиза, сравнимых со скоростями, наблюдаемыми при горении полимеров, кислород не влияет на скорость линейного пиролиза.

Для изучения влияния состава окружающей атмосферы в работе [24] был исследован пиролиз ПММА в потоке гелия, азота и воздуха. Значения констант «испарения» сферических образцов в потоке нагретых газов и их теплопроводность приведены в табл. 6.

Из приведенных данных видно, что при умеренных температурах окружающей среды константа испарения выше в гелии, у которого теплопроводность почти на порядок выше, чем для азота и воздуха. При увеличении T_{∞} эта разность уменьшается за счет увеличения вклада излучения от нагревательной печи в суммарный тепловой поток. Так, при температуре ~1000°С тепловой поток излучения на поверхность полимера составляет ~0,1 кал/см²·с, а конвективный тепловой поток ~0,05 кал/см²·с.

Значения констант испарения $K \cdot 10^3$, см²/с для ПММА

Продуваемый газ	$\lambda \cdot 10^3$, кал/ см·с·град *	T_{∞}					
		400	500	600	700	800	900
Азот	98	0,5	2,5	4,8	7,0	9,6	13,0
Воздух	99	0,4	2,2	4,2	6,2	—	—
Гелий	670	1,5	3,0	5,0	7,5	11,0	15,5

* Значения λ выбраны для газов при температуре 500°С по данным [47].

Автор работы [38], исходя из данных по нейтронному активационному анализу горящего расплава полипропилена, делает вывод о том, что кислород из окружающей атмосферы сорбируется в расплавленный слой полимера. Рассмотрение теплового баланса показало заметную долю тепла, выделяющегося в реакции окисления на поверхности. Автор делает вывод о том, что если исключить вклад от внешних параметров, горение полимера определяется термоокислительной стабильностью полимера.

Основываясь на результатах работы [29], авторы [48] рассмотрели распространение пламени по поверхности полипропилена. Они нашли, что температура поверхности полимера растет от 350 до 500°С при увеличении концентрации кислорода в потоке от 21 до 28%. Так же, как и в предыдущей работе, авторы нашли, что температура пламени при этом остается постоянной и равной 1308°С. Этот факт в их работе используется как доказательство участия кислорода в реакции пиролиза полипропилена и разогрева поверхности. Несмотря на то, что для ПММА получены аналогичные данные, авторы утверждают, что в случае ПММА поверхностного окисления не происходит.

Проведенные исследования спектров ЯМР ¹³С расплава ПММА, образующегося при горении образца, показывают, что они совпадают со спектрами исходного образца [49]. Этот факт является косвенным подтверждением того, что кислород не участвует в реакции в конденсированной фазе. Изучено горение ПММА и ММА в потоке окислителя и получены профили температуры и профили продуктов пиролиза полимера и их дальнейшего превращения [50]. Из анализа профилей концентрации продуктов в газовой фазе и профилей температур авторы делают вывод о том, что высказанное в работах [29, 37, 48] предположение о протекании процессов окисления на поверхности конденсированной фазы не обосновано. Проскок кислорода через диффузионное пламя при прочих равных условиях одинаков для полимера и мономера и составляет 0,5 мольных%. Это количество кислорода слишком мало, чтобы на поверхности имела место экзотермическая реакция. Кислород может катализировать лишь термоокисление газообразных продуктов пиролиза, но ни в коей мере не будет сказываться на пиролизе конденсированной фазы, так как существует достаточно мощный поток мономера с поверхности.

V. ЗАКОНОМЕРНОСТИ МАКРОКИНЕТИКИ ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕРОВ

Как было показано в гл. I, при пиролизе полимеров подвод тепла к поверхности может осуществляться либо одновременно по нескольким механизмам (излучение, конвекция, кондукция и т. п.), либо по одному из них.

Процесс пиролиза обычно происходит в «квазистационарных» условиях, когда тепло, поглощаемое химической реакцией деструкции, равно теплу, подводимому к полимеру. Для точного нахождения в рамках формальной кинетики зависимости массовой скорости деструкции от внешних условий в каждом конкретном случае необходимо решение нестационарного уравнения теплопроводности, и затем по известному распределению температуры $T(x, \tau)$ внутри образца массовую скорость де-

струкции можно определить как

$$\frac{dm(x, \tau)}{d\tau} = K_0 \int_V \rho \exp \left[-\frac{E}{RT(x, \tau)} \right] dV$$

где ρ — плотность материала, K_0 — предэкспонент, E — энергия активации деструкции.

Аналитическое решение нестационарного уравнения теплопроводности с достаточной степенью точности, даже в сферически симметричном случае при объемной термической деструкции в расплаве полимера и переменном тепловом потоке на поверхность сферы, является чрезвычайно сложной задачей и может быть найдено лишь в частных случаях. Однако для многих задач пиролиза иногда бывает достаточно рассмотреть лишь уравнение теплового баланса:

$$q_1 + q_2 + q_3 = \frac{dm}{d\tau} \cdot L + q_4$$

где q_1 — тепловой поток излучения, q_2 — тепловой поток конвекции или кондекции, q_3 — тепловой поток по держателю образца, $\frac{dm}{d\tau} \cdot L$ — поглощение тепла в результате химической реакции деструкции (L — теплота газификации), q_4 — тепло, идущее на прогрев образца. Тепловой поток излучения от окружающей неизотермической полости с отличной от единицы степенью черноты определяется в соответствии с геометрией оболочки, расположением образца относительно оболочки и пропорционален степени черноты материала — ε .

В случае изотермической полости с площадью поверхности, много большей площади поверхности сферического образца, для поверхностного поглощения в соответствии с [51] имеем:

$$q_1 = 4\pi r^2(\tau) \varepsilon \sigma (T_1^4 - T_s^4)$$

где $r(\tau)$ — текущий радиус сферы, T_1 и T_s — температуры полости и поверхности полимера.

Если пиролиз проводят в ламинарном потоке горячего газа, конвективный тепловой поток на поверхность полимера равен [52]

$$q_2 = \frac{\overline{Nu} \cdot \lambda_f}{d(\tau)} (T_2 - T_s) \cdot S$$

где $d(\tau)$ — диаметр, S — площадь сферы, T_2 — температура газа, λ_f — теплопроводность газа при температуре $(T_2 + T_s)/2$, \overline{Nu} — критерий Нуссельта, который определяется геометрическими размерами образца и физическими условиями обтекания, $\overline{Nu} = f(Re, Pr)$ является функцией критериев Рейнольдса и Прандтля.

При обтекании шара газовым потоком $Pr \approx 1$, и при малых $Re \rightarrow 0$, $\overline{Nu} \rightarrow 2$, а при промежуточных значениях $Re = (0 \div 100)$, $\overline{Nu} = 2(1 + 0,08Re^{2/3})$ [53].

В случае пиролиза образца полимера в покоящейся нагретой атмосфере критерием, определяющим характер движения, вместо Re будет другая безразмерная величина — критерий Грасгофа [53]

$$Gr = gd^3 \gamma \Delta T / \nu^2$$

где g — ускорение свободного падения, ν — кинематическая вязкость, γ — коэффициент объемного расширения среды, ΔT — разность температур, обеспечивающая конвекцию. Для газов $\gamma \sim 1/T$ и

$$Gr = \frac{gd^3}{\nu^2} \cdot \frac{\Delta T}{T}$$

В случае кондуктивного теплообмена тепловой поток на поверхность

сферы будет определяться уравнением

$$q'_2 = \lambda_f \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r(\tau)} \cdot S$$

где $S = 4\pi r^2(\tau)$ — площадь поверхности сферы.

Тепловой поток q_3 должен быть определен или вычислен в каждом конкретном случае в зависимости от типа держателя (кварцевый капилляр, подложка, термопарная проволока и т. д.). В экспериментах по пиролизу желательно уменьшить поток q_3 , поскольку его величину трудно оценить с достаточной точностью, так как он может сложным образом зависеть от геометрических размеров. Оценим q_3 в случае пиролиза образца на спае термопары Pt—Pt/Rh диаметром $\delta = 0,02 \div 0,05$ мм. Степень черноты платины полагаем равной нулю [47, 54]. Рассматривается чисто конвективный нагрев проволоки в наихудших условиях, когда ось симметрии ее перпендикулярна тепловому потоку. Уравнение теплопроводности для распределения температуры вдоль оси проволоки от поверхности образца имеет вид

$$\lambda_{пл} \cdot \frac{\partial^2 T(x)}{\partial x^2} = \frac{Nu \lambda_f}{2\delta} [T_2(x) - T_3(x)] \frac{dS}{dV} \quad (5)$$

с граничными условиями

$$T_3(x) \big|_{x=0} = T_s, \quad T_3(\infty) = T_2(\infty)$$

где $T_3(x)$ и $T_2(x)$ — температура проволоки и газа на расстоянии x вдоль оси термопары $dS/dV = 2\pi\delta\Delta x/\pi\delta^2\Delta x = 2/\delta$; $\lambda_{пл}$ — теплопроводность платины. Будем считать для газа $Pr = 1$. Тогда имеет место подобие полей температур и полей скоростей потока у поверхности образца

$$\frac{T_2 - T_3}{v_0} = \frac{T_2(x) - T_s}{v(x)} \quad (6)$$

где v_0 , $v(x)$ — скорость потока на достаточном удалении от образца и на расстоянии x от него.

Для малых $1 < Re < 4$ верно уравнение [52]

$$Nu \approx 0,891 \cdot \left(\frac{v_0 2\delta}{v} \right)^{0,33} \quad (7)$$

Используя (6), (7) из уравнения (5), найдем

$$\lambda_{пл} \left[\frac{\partial T_3(x)}{\partial x} \right]^2 = \int_0^\infty \frac{2\lambda_f}{\delta^2} \left[\frac{T_2(x) - T_s}{T_2 - T_3} \right]^{0,33} \cdot 0,891 [T_2(x) - T_3(x)] \left(\frac{v_0 2\delta}{v} \right)^{0,33} dT_3(x)$$

Максимальное значение интеграла получим при $T_2(x) = T_2$

$$\left. \frac{dT_3(x)}{dx} \right|_{x=0} = \sqrt{\frac{Nu}{\delta^2} \cdot \frac{\lambda_f}{\lambda_{пл}} \cdot (T_2 - T_s)}$$

$$q_3 = 2\lambda_{пл} \cdot S \left. \frac{dT_3}{dx} \right|_{x=0} = 2\lambda_{пл} \pi \delta \sqrt{Nu \frac{\lambda_f}{\lambda_{пл}} (T_2 - T_s)}$$

Максимальное значение q_3 для пиролиза капли полимера на термопаре Pt—Pt/Rh ($d = 0,02 \div 0,05$ мм, при $\lambda_f = 0,6 \cdot 10^{-4}$ кал/см·с·град; $Nu = 0,5$, $\delta = 0,0025$ см, $\lambda_{пл} = 0,8$ кал/см·с·град; $(T_2 - T_s) \approx 250^\circ$) равно $\sim 0,5 \cdot 10^{-2}$ кал/см²·с.

Для оценки q_4 — тепла, идущего на прогрев образца, необходимо решить нестационарное уравнение теплопроводности. Однако в случае пиролиза равномерно прогретого образца данным членом можно пренебречь. В случае больших чисел Bi следует ожидать поверхностную деструкцию сферы образца с квазистационарным профилем температуры, причем q_4 будет уменьшаться с уменьшением текущего радиуса сферы, так как уменьшается Bi . При больших начальных радиусах сферического образца и больших Bi профиль температуры в конденсированной фазе будет стремиться к михельсоновскому распределению.

Член прогрева стремится к величине $q_4 = c\rho U(T_s - T_0)$ или

$$q_4 = \frac{dm}{d\tau} \cdot c \cdot (T_s - T_0)$$

этот член можно объединить с $L \cdot \frac{dm}{d\tau}$ и получим:

$$q_1 + q_2 + q_3 = \frac{dm}{d\tau} [L + c(T_s - T_0)] = \frac{dm}{d\tau} L_{\text{эф}}$$

Поэтому, в зависимости от диаметра сферы, получаются различные эффективные теплоты газификации для ПММА от ~ 200 кал/г [55] для полностью прогретых образцов (диаметр до $1 \div 2$ мм) до ~ 400 кал/г [19, 26] для линейного пиролиза (большие диаметры).

В случае прогретой капли полиметилметакрилата поток излучения при диаметре капли порядка 1 мм и температуре стенки нагревателя 1000°C равен $\sim 0,10$ кал/см²·с. Степень черноты полимера равна 0,9 [42, 54]. Конвективный поток в этом случае равен $\sim 0,05$ кал/см²·с. Величина q_3 всегда меньше, чем $0,5 \cdot 10^{-2}$ кал/см²·с, поэтому в сравнении с тепловым потоком излучения q_3 можно пренебречь. Пиролиз прогретой капли при постоянной температуре по ее объему происходит пропорционально массе образца т. е.

$$\frac{dm}{d\tau} = mK_0 \exp(-E/RT_s)$$

Уравнение теплового баланса с учетом конвекции и излучения может быть представлено в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dm}{d\tau} = mK_0 \exp(-E/RT_s) &= \frac{1}{L_{\text{эф}}} \cdot \sum_i q_i = \\ &= \frac{S}{L_{\text{эф}}} \left[\varepsilon \sigma (T_1^4 - T_s^4) + \frac{Nu\lambda_f}{d} (T_2 - T_s) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

где $L_{\text{эф}}$ — теплота газификации полимера.

На рис. 1 показана кинетическая кривая пиролиза ПММА — убыль массы и изменение температуры образца полимера. Из рис. 1 видно, что в первый период пока образец полимера не расплавился термopар регистрирует температуру среднюю между T_s и T_∞ , затем, когда образец прогрелся и расплавился, он обволакивает спай термopары, которая регистрирует температуру образовавшейся капли T_s .

В этот период происходит значительное изменение плотности полимерной сферы от 1,19 до $\sim 0,8$ г/см³, которая впоследствии остается практически постоянной. Уменьшение плотности связано с увеличением объема [26] (площади поверхности) из-за образования пузырей продеструктурировавшего мономера в объеме. Образовавшийся мономер не может сразу покинуть поверхность полимера, так как скорость образования газовой фазы больше, чем скорость диффузии пузырька к поверхности. По мере увеличения температуры образца вязкость падает и размер пузырьков выходящих на поверхность стабилизируется, в этой области (область II) можно считать $\rho = \text{const}$ и равно $\sim 0,8$.

Область III характеризуется малыми размерами капли полимера и в этой области в уравнении теплового баланса нельзя пренебрегать подводом тепла через держатель (в данном случае через термopару).

Область II, в которой происходит основная убыль массы при пиролизе, характеризуется постоянным плавным увеличением температуры капли от T_{s1} до T_{s2} (здесь речь идет именно о температуре всей капли, а не поверхности, так как весь образец бурно «кипит» и внутри него хороший теплообмен $dT/dr \rightarrow 0$).

Для того чтобы понять рост температуры в области II, преобразуем уравнение (7) при допущении, что $\rho = \text{const}$, к виду:

$$L_{\text{эф}} \cdot K_0 \exp(-E/RT_s) = \frac{7,5\varepsilon\sigma(T_1^4 - T_s^4)}{d} + \frac{7,5\lambda_f Nu(T_2 - T_s)}{d^2} \quad (9)$$

Совершенно очевидно, что при изменении T_s на $30\text{—}40^\circ$ разность $(T_1^4 - T_s^4)$ остается практически той же, а разность $(T_2 - T_s)$ уменьшит-

Значения энергии активации пиролиза ПММА, ПС и ПЭ

Полимер	По данным работы [24]	Другие работы	Ссылка	Полимер	По данным работы [24]	Другие работы	Ссылка	Полимер	По данным работы [24]	Другие работы	Ссылка
ПММА	38	30 31 29,6 74 40÷43	[3,51] [4] [1] [25] [15,16]	ПЭ	35	45 20÷25 46÷66 63 26÷63	[51] [75] [1] [5] [3]	ПС	46	63 55 45÷55 35 25÷95	[51] [5] [3] [75] [24]

ся \sim на 5—7%. Поэтому, обозначив

$75\epsilon\sigma(T_1^4 - T_s^4)/L_{\text{эф}}K_0 = A$, $75\lambda_f Nu(T_2 - T_s)/L_{\text{эф}}K_0 = B_0$
выражение (9) можно представить:

$$\exp(-E/RT_s) = \frac{A}{d} + \frac{B}{d^2} \quad (10)$$

Из уравнения (10) видно, что при уменьшении диаметра во время опыта оба члена в правой части растут, что приводит к росту T_s . Для того, чтобы проследить зависимость температуры прогретой капли T_s от величины теплового потока, зафиксируем в уравнении (9) диаметр капли:

$$d = \text{const}; \quad \frac{75\epsilon\sigma}{dL_{\text{эф}}K_0} = C; \quad \frac{75\lambda_f Nu}{d^2 L_{\text{эф}}K_0} = D$$

$$\exp(-E/RT_s) = C(T_1^4 - T_s^4) + D(T_2 - T_s) \quad (11)$$

На рис. 6 приведено графическое решение уравнения (11), пересечение кривой 1 и 4 и дает искомую «квазиравновесную» температуру образца полимера при пиролизе. Очевидно, что с ростом теплового потока на полимер при фиксированном диаметре, температура образца растет. Причем при очень больших тепловых потоках происходит незначительное изменение величины T_s [56].

В работах [18, 23, 24, 29, 33] представлены данные по зависимости T_s некоторых термопластических полимеров в зависимости либо от мощности теплового потока, либо от температуры потока и температуры излучателя, которые подтверждают сделанные выводы.

Используя данные работы [24] по массовым скоростям пиролиза и соответствующим им температурам, графически (рис. 7) были получены значения кинетических параметров пиролиза некоторых полимеров, которые представлены в табл. 7.

В работах [26, 33] приведены данные по пиролизу малых и больших сферических образцов полимеров в условиях горения. В работе [33] показано, что зона пламени при горении сферических частиц располагается вблизи поверхности полимера и теплообмен между пламенем и поверхностью сферы осуществляется кондукцией. В соответствии с развитой в работах [57—60] и др. теорией выгорания углеводородных жидкостей с пористых сфер и горения одиночных капель массовая скорость горения может быть представлена как

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{4\pi\lambda_f r}{c_p} \ln \left[1 + \frac{c_p(T_f - T_s)}{\Delta H - a} \right] \quad (12)$$

где c_p — теплоемкость, $\Delta H = (L + c_p \Delta T)$ — энтальпия газификации полимера, $a = Ra / \frac{dm}{d\tau}$ — определяет вклад излучения от пламени, T_f — температура пламени. Уравнение (12) получено в предположении кондуктивного теплопереноса интегрированием теплового потока от пламени на поверхность образца. Так как пламя термопластических полимеров прозрачно, для них членом a можно пренебречь, тогда интегрирование по

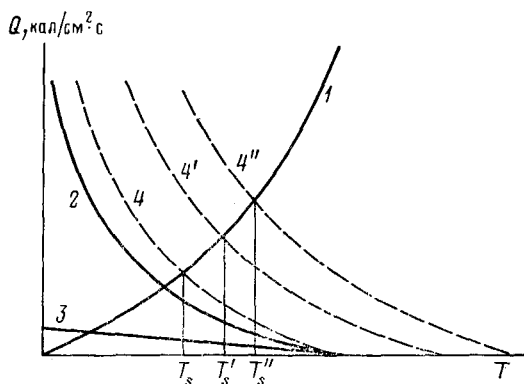


Рис. 6

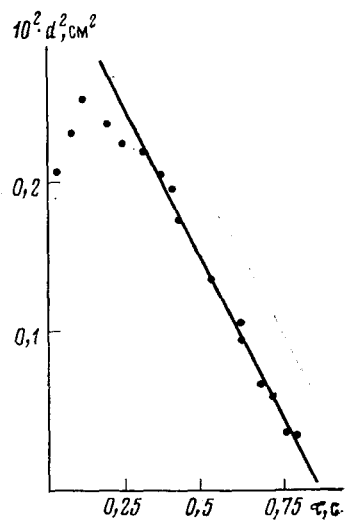


Рис. 8

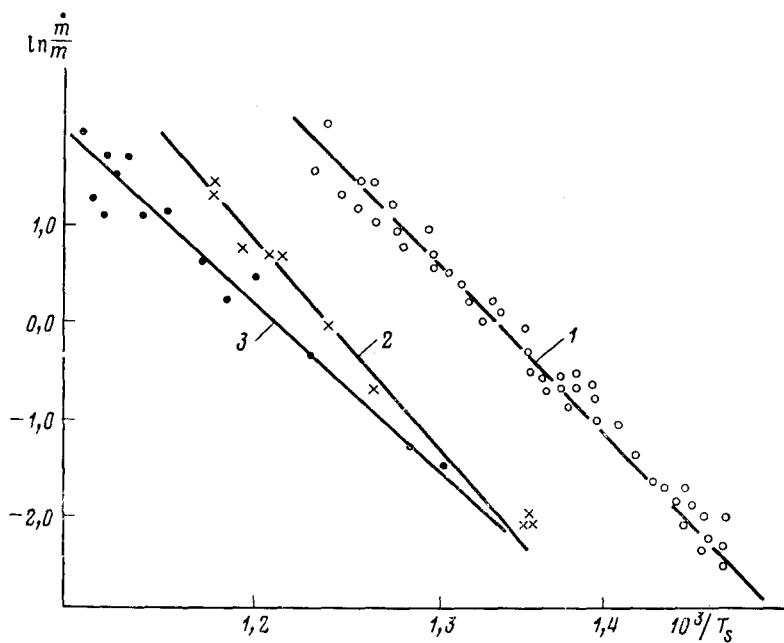


Рис. 7

Рис. 6. Графическое решение уравнения (11)

Рис. 7. Зависимость $\ln \dot{m}/m$ от $10^3/T$ при пиролизе: 1 — полиметилметакрилат; 2 — полистирол; 3 — полиэтилен

Рис. 8. Изменение квадрата диаметра капли от времени

времени (12) дает закон изменения размеров образца при пиролизе

$$d^2 = d_0^2 - \frac{8\lambda_f}{c_p \rho} \ln \left(1 + \frac{c_p \Delta T}{\Delta H} \right) \cdot \tau$$

обозначая

$$\frac{8\lambda_f}{c_p \rho} \ln \left(1 + \frac{c_p \Delta T}{\Delta H} \right) = K$$

получим

$$d^2 = d_0^2 - K\tau$$

Закон, который был получен для испарения капли жидкости [61].

На рис. 8 приведены данные изменения диаметра образца полимера от времени [26].

В данном случае и в случае горения больших образцов (диаметром до 10 мм) [33] формально выполняется линейная зависимость площади поверхности сферы от времени, так как скорость процесса определяется скоростью теплопереноса от пламени на поверхность полимера. Точный расчет кинетики пиролиза при горении образцов большого диаметра чрезвычайно сложная задача, т. е. процесс нестационарный. Следует отметить, что здесь мы имеем дело с промежуточным случаем между объемным и линейным пиролизом. И действительно, зависимость $\ln \dot{m}/m$ от $1/T$, при фиксированном диаметре и температуре внутри сферы по данным [33] дает прямую линию с углом наклона меньше E , но больше $E/2$ [62]. Абсолютные значения массовых скоростей пиролиза, как и в случае объемного пиролиза, определяются мощностью теплового потока на поверхности полимера.

Наибольшее внимание исследователей было уделено линейному пиролизу термопластичных полимеров [8—16]. В этом случае распределение температуры в конденсированной фазе будет определено уравнением (2), подтверждением этому являются данные, приведенные в гл. II и работе [43], полученные при изучении теплопереноса при горении полимеров, а скорость линейного пиролиза может быть вычислена по приведенной в работе [63] зависимости

$$U = K_0 \int_0^{\infty} \exp[-E/RT(U, x)] dx \quad (13)$$

Для вычисления интеграла в работе [64] использовали разложение экспонента по Франк-Каменецкому [53] и получили

$$U^2 = aK_0 \exp(-E/RT_s) \frac{RT_s^2/E}{T_s - T_0 - \frac{1}{2} \frac{Q}{c\rho}} \quad (14)$$

Полученное уравнение справедливо для модели линейного пиролиза полубесконечного массива. Эффективная энергия активации равна половине истинной энергии активации. Для изучения линейного пиролиза исследователи обычно берут круглые стержни конечных размеров, для которых существенными могут оказаться теплотери с боковой поверхности образца [65]. Штейнберг в работе [66] рассмотрел закономерности линейного пиролиза при теплотерях и определил критерий перехода в область, когда внешними теплотерями можно пренебречь. Полагая температурное поле одномерным, т. е. считая, что длина образца l много больше его диаметра $d=2r$, а потери тепла лимитируются внешним теплообменом между боковой поверхностью образца и окружающей средой, согласно [72], уравнение теплопроводности запишется в виде:

$$\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{M}{\delta} \frac{dT}{dx} - \frac{QK_0}{ac} \exp(-E/RT_s) - \frac{Bi}{\delta^2} = (T - T_{\infty})$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} T|_{x=0} &= T_s \\ T|_{x \rightarrow \infty} &= T_{\infty} \end{aligned}$$

где δ — полутолщина пластины (или радиус цилиндра), $M = \frac{U\delta}{a}$ — критерий Михельсона (Пекле), $Bi = \frac{\alpha\delta}{\lambda}$ — критерий Био, Q — тепловой эффект реакции.

Полученное Штейнбергом выражение для скорости линейного пиролиза имеет вид

$$U^2 = \frac{2aK_0T_s^2 \exp(-E/RT_s)}{E \left[(T_s - T_\infty) (1 + \sqrt{1 + 4Bi/M^2}) - \frac{Q}{C} \right]}$$

При больших скоростях линейного пиролиза и относительно малых внешних теплотерях, т. е. при $\frac{4Bi}{M^2} \ll 1$, получается предельный случай пиролиза полубесконечного континуума уравнения (14) и $U \sim \exp(-E/2RT_s)$. При малых скоростях, т. е. $4Bi/M^2 \gg 1$

$$U = \frac{K_0 \delta RT_s^2 \exp(-E/RT_s)}{E(T_s - T_\infty) \sqrt{Bi}} \quad (15)$$

Уравнение (14) показывает, что с ростом относительных теплотерей качественно изменился характер зависимости скорости линейного пиролиза от температуры поверхности $U \sim \exp(-E/RT_s)$. Это связано с принципиальным различием зависимости ширины реакционной зоны от параметров процесса. В первом случае $\Delta \approx \frac{a}{U}$, т. е. Δ неограниченно растет

с уменьшением скорости процесса. Во втором — $\Delta = \delta/\sqrt{Bi}$, т. е. практически постоянна, так как зависит только от определяющего размера образца и критерия теплообмена Bi . На рис. 9 приведена зависимость скорости линейного пиролиза полиметилметакрилата от обратной температуры поверхности в полулогарифмических координатах.

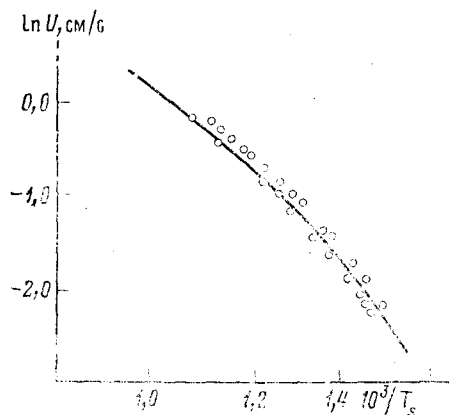


Рис. 9

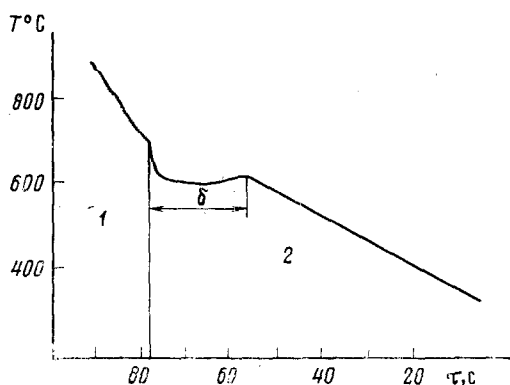


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость скорости линейного пиролиза ПММА от $1/T_s$ [16]

Рис. 10. Профиль температуры в конденсированной фазе при пиролизе термопластичных полимеров [67]; δ — «кипящий слой», 1 — газовая фаза; 2 — конденсированная фаза

Как видно из рис. 9, в высокотемпературной области при больших тепловых потоках эффективное значение энергии активации равно $E/2$, а предэкспонент равен K_0 . При уменьшении скорости линейного пиролиза наглядно виден переход во вторую область, когда $U \sim \exp(-E/RT_s)$, т. е. энергия активации и предэкспонент приобретают истинное значение.

Следует отметить, что распределение температуры в конденсированной фазе при пиролизе будет более сложным, чем представленная уравнением (2) зависимость. Дело в том, что распределение (2) получено из решения уравнения теплопроводности без источника или стока с движущейся со скоростью U границей. Истинное распределение температуры в конденсированной фазе может быть получено только с учетом химической реакции деструкции, происходящей в поверхностном слое конденсированной фазы. В поверхностном слое расплава полимера, где идет интенсивная деструкция, за счет пузырьков газообразных продуктов деструкции происходит интенсивное перемешивание расплава («кипе-

ние»), и процесс теплопередачи сильно отличается от кондуктивного. Градиент температуры в этом слое $dT/dx \rightarrow 0$. Для второй зоны, где можно пренебречь химической реакцией, распределение температуры по оси x должно быть получено из решения уравнения теплопроводности без источника так же, как и в работе [36], но только с учетом зависимости коэффициента теплопроводности от температуры, который сильно растет с увеличением T в области температур, реализующихся при линейном пиролизе на поверхности полимера.

Наличие кипящего слоя на поверхности полимера при линейном пиролизе наблюдали в работах [25] и [67]. На рис. 10 приведен профиль температуры в конденсированной фазе, полученный в работе [67], при пиролизе ПММА. Автор работы [43] показал, что толщина прогретого слоя и слоя расплава при пиролизе полистирола обратно пропорциональна скорости пиролиза. Такой же вывод был сделан нами при анализе данных [25] по пиролизу полиметилметакрилата. Так как распределение температуры из-за интенсивного теплообмена в слое δ аналогично показанному на рис. 10, скорость линейного пиролиза в соответствии с уравнением (13) может быть представлена

$$U = K_0 \int_0^{\infty} e^{-E/RT(x)} dx = K_0 \int_0^{\delta} e^{-E/RT(x)} dx + K_0 \int_{\delta}^{\infty} e^{-E/RT(x)} dx \quad (16)$$

При условиях интенсивного теплообмена в «кипящем» слое, $T(x) \approx \text{const}$ в интервале $0 \leq x \leq \delta$. В предположении, что реакция идет с заметной скоростью только в слое δ , вторым интегралом в уравнении (16) можно пренебречь и скорость линейного пиролиза

$$U = K_0 e^{-E/RT_s} \int_0^{\delta} dx = K_0 \delta e^{-E/RT_s}$$

при условии: $\delta \sim \frac{1}{U}$ получим $U^2 \approx K_0 e^{-E/RT_s}$, т. е. ту же зависимость скорости линейного пиролиза от обратной температуры, что и в формуле (14).

Полученные в результате исследований высокотемпературного пиролиза кинетические характеристики деструкции ПММА — K_0 и E совпадают с полученными при «объемной изотермической» деструкции K_0 и E , приведенными в работах [1, 3]. Такое совпадение свидетельствует о том, что при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную область механизм деструкции, по-видимому, сохраняется неизменным. Выводы, которые сделаны о смене механизма разными авторами, были связаны в основном либо с неточностью измерения температуры поверхности полимера при пиролизе, либо без учета сложной макрокинетики в каждом конкретном случае (сложный профиль температур, меняющийся во времени и при изменении внешних условий). Поэтому, для того, чтобы сделать окончательный вывод о механизме, необходимы новые исследования, проведенные с аккуратным учетом всех факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jellinek H. H. G. Degradation of Vinyl Polymers. New York: Academic Press, 1955.
2. Грасси Н. Химия процессов деструкции. М.: Изд-во ин. лит., 1959.
3. Madorsky S. L. Thermal Degradation of Organic Polymers. New York, 1964.
4. Gordon M. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 19.
5. Wall L. A. In: Flammability of Solid Plastics. Westport, 1976, v. 7, p. 323.
6. Хансел И. Г., Мак Алеви Р. Ф. Ракетная техника и космонавтика, 1966, т. 4, № 5, с. 94.
7. Straus S., Madorsky S. J. Res. of N. B. S. A. Phys. and Chem., 1962, v. 66, № 5, p. 121.
8. Schultz R. D., Dekker A. O. V Int. Symposium on Combustion. New York, 1955, p. 261.
9. Chaiken R. F., Andersen W. H., Barsh M. K., Mishuck E., Moe G., Schultz R. D. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, № 1, p. 141.
10. Cantrell P. H. AIAA Journal, 1963, v. 1, № 7, p. 1544.
11. Schultz R. D., Dekker A. D. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 2133.
12. Andersen W. H., Bills K. W., Mishuck E., Moe G., Schultz R. D. Comb. and Flame, 1959, v. 3, p. 301.

13. Chaiken R. F. Ibid., 1959, v. 3, p. 285.
14. Ткаченко Е. В., Улыбин В. Б., Штейнберг А. С. Физ. горения и взрыва, 1969, т. 5, № 1, с. 16.
15. Штейнберг А. С. В сб.: Тепломассообмен в процессах горения. Черноголовка: Изд. ОИХФ АН СССР, 1980, с. 138.
16. Штейнберг А. С., Соколова Н. А. Докл. АН СССР, 1964, т. 158, с. 448.
17. Kashiwagi T. Combust. Sci. and Technology, 1979, v. 20, p. 225.
18. Гайнутдинов Р. Ш., Еналеев Р. Ш., Аверко-Антонович В. И. В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 120.
19. Tewarson A., Pion R. F. Comb. and Flame, 1976, v. 26, № 1, p. 85.
20. Гришин А. М., Исаков Г. И. Физ. горения и взрыва, 1976, т. 12, № 3, с. 366.
21. McAlevy R. F., Hansel J. G. AJAA Journal, 1965, v. 3, p. 244.
22. Гилов К. М. и др. Высокомолек. соед. 1973, т. 20А, с. 2688.
23. Решетников С. М. В сб.: Труды казанского авиационного института. Казань, 1975, вып. 184, с. 18.
24. Гальченко А. Г. и др. Высокомолек. соед. 1980, т. 22А, № 1, с. 16.
25. McAlevy R. F., Lee S. Y., Smith W. H. AJAA Journal, 1968, v. 6, № 6, p. 1137.
26. Essenling R. H., Dreier W. L. FUEL, The Journal of Fuel Sci., 1969, v. XLVIII, № 4, p. 330.
27. McAlevy R. F., Blazowski W. S. Nat. Bur. Stand. (U. S.), Special Publ 357, 1972, Washington, D. C. 20234, p. 185.
28. Fenimore C. P., Jones G. W. Comb. and Flame, 1966, v. 10, p. 295.
29. Burge J. J., Tipper C. F. H. Ibid., 1969, v. 13, p. 495.
30. Kachi H. и др. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed., 1981, v. 19, p. 1131.
31. Blazowski W. S., Cole R. B., McAlevy R. F. XIV Int. Symposium of Combustion. Pittsburgh, 1973, p. 1177.
32. Wise H., Ablow C. M. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 137.
33. Туманов В. В., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, № 12, с. 2784.
34. Coates R. L. AJAA Journal, 1965, v. 3, № 5, p. 1257.
35. Ginot M. La Recherche Aerospat, 1965, v. 109, p. 41.
36. Михельсон В. А. Собр. соч., т. 1. М.: Новый агроном, 1930.
37. Holve D. J., Sawyer R. F. In: XV Int. Symposium on Combustion. Pittsburgh Combust. Inst., 1974, p. 351.
38. Stuetz D. E., Diedwardo A. H., Zitomer F., Barness B. P. J. of Polymer Sci., Pol. Chem. Ed., 1975, v. 13, p. 585.
39. Жубанов Б. А., Довличин Т. Х., Гилов К. М. Высокомолек. соед., 1975, т. 17Б, с. 746.
40. Powling J., Smith W. A. W. Comb. and Flame, 1962, v. 6, № 3, p. 173.
41. Лалаян В. М., Товмасын Ю. М., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал. Высокомолек. соед., 1980, т. 22Б, № 2, с. 150.
42. Sohrab S. H., Williams F. A. J. of Polymer Sci. Pol. Chem. Ed., 1981, v. 19, № 8, p. 1921.
43. Kishore K., Ravindran K. Fire and Materials, 1981, v. 5, № 3, p. 128.
44. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1971.
45. Коршак В. В. Термостойкие полимеры, М.: Наука, 1969.
46. Sharon B. K. J. Polymer Sci., Pol. Chem. Ed., 1977, v. 15, № 6, p. 1507.
47. Таблицы физических величин/Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976, с. 645.
48. Jakes K. A., Drews M. J. J. Polymer Sci., Pol. Chem. Ed., 1981, v. 19, № 8, p. 1921.
49. Wilkie C. A., Tettergrew J. W., Brown C. E. J. of Polymer Sci., Polymer Letter Ed., 1981, v. 19, № 8, p. 409.
50. Seshadri R., Williams F. A. J. of Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, p. 1755.
51. Новиков И. И., Воскресенский К. Д. Прикладная термодинамика и теплопередача. М.: Атомиздат, 1977.
52. Грейберг Г. и др. Основы учения о теплообмене. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
53. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
54. Латиев Л. Н. Излучательные свойства твердых материалов. М.: Энергия, 1974.
55. Sawada H. Thermodynamics of Polymerization. New York, 1976.
56. Штейнберг А. С., Улыбин В. Е., Долгов Э. И., Манелис Г. В. В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972, с. 124.
57. Варшавский Г. А. В сб.: Теория горения порохов и взрывчатых веществ. М.: Наука, 1982, с. 87.
58. Варшавский Г. А., Федосеев Д. В., Франк-Каменецкий Д. А. В сб.: Физика аэродисперсных систем, вып. 1, Изд-во Киевского университета, 1969, с. 101.
59. Williams F. A. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, № 1, p. 133.
60. Годсейв Г. В сб.: IV Международный симпозиум по вопросам горения и детонационных волн. М.: Изд-во оборон. пром., 1958, с. 579.
61. Срезневский Б. И. Ж. Р. Ф. Х. О., 1882, т. 14, с. 42.
62. Зельдович Я. Б. Ж. физ. химии, 1939, т. 13, № 2, с. 163.
63. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Журн. физ. химии, 1935, т. 12, № 1, с. 100.
64. Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И. Докл. АН СССР, 1959, т. 129, № 1, с. 153.
65. Blair D. W. Comb. and Flame, 1973, v. 20, № 1, p. 105.
66. Штейнберг А. С., Улыбин В. Б. Физ. горения и взрыва, 1969, т. 5, № 1, с. 31.
67. Krishnamurthy L., Williams F. A. Comb. and Flame, 1973, v. 20, p. 163.

Институт химической физики
АН СССР, Москва