

и предположим, что $\alpha_{eff}(T)$ имеет линейный характер:

$$\alpha_{eff} = AT + B, \quad (4)$$

$$A = [\alpha_{eff}(T_2) - \alpha_{eff}(T_1)](T_2 - T_1)^{-1},$$

$$B = \frac{1}{9} [\alpha_{eff}(T_2) - 11\alpha_{eff}(T_1)].$$

Решение (3) с учетом (4) имеет вид

$$T = (T_1 + B/A) \exp(At/\gamma c) - B/A. \quad (5)$$

Подставляя в (5) $a = 5$ мкм, $\lambda = 1,06$ мкм, $\alpha_{eff}(300 \text{ K}) = 147 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_{eff}(3000 \text{ K}) = 8,42 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $c = 1,11 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{град})^2$, $I = 10^7 \text{ Вт}/\text{см}^2$, получаем, что за время лазерного импульса вещество частицы в главном максимуме нагревается до температуры ($\sim 6000 \text{ K}$), близкой к критической.

Полученные данные позволяют объяснить anomalно низкие пороги разрушения частиц из слабопоглощающих материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Захарченко, С. М. Коломпец и др. Письма ЖТФ, 1977, 3, 24, 1339.
2. В. М. Кулешов, В. К. Мамонов. Тр. ИЭМ. Вып. 26(99), 1981.
3. В. А. Вдовин, Ю. М. Сорокин. ЖТФ, 1985, 55, 2, 319.
4. В. А. Вдовин, Ю. М. Сорокин. ЖТФ, 1981, 51, 7, 1449.
5. Н. Н. Белов. — В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по распространению лазерного излучения в дисперсной среде. Ч. IV. Обнинск, 1985.
6. А. П. Пришивалко. Оптические и тепловые поля внутри светорассеивающих частиц. Минск: Наука и техн., 1983.
7. A. S. Barker. Phys. Rev., 132, 4, 1474.
8. Л. П. Бахир, В. В. Тананович. ЖПС, 18, 5, 894.
9. М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. М.: Наука, 1973.
10. Л. В. Гурвич, Г. А. Хачгуров и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 2. М.: Наука, 1962.

Поступила в редакцию 4/III 1986,
после доработки — 25/VI 1986

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ПИРОЛИЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ДВУХСТАДИЙНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЕ

С. П. Синицын

(Томск)

Создание новых композиционных полимерных материалов (КПМ) и возрастающее использование их в различных областях техники вызвали интерес к изучению пиролиза таких материалов. Результаты исследований изложены в [1—4].

При математическом моделировании процессов тепло- и массопереноса в КПМ, связанных с воспламенением и горением, необходимо знать кинетическую схему пиролиза и соответствующие кинетические постоянные. Для проведения оценочных или простых инженерных расчетов может быть достаточно грубых оценок кинетических постоянных в рамках моделирования пиролиза одной реакцией. Для более точного описания процесса подобная схема недостаточно точна, так как она не учитывает образования промежуточных продуктов [5], значительного числа газообразных продуктов пиролиза [5, 6], не объясняет структурирования материала и изменения суммарного теплового эффекта.

² Теплоемкость корунда при разогреве от 300 до 3000 К изменяется от 0,765 до 1,43 Дж/(г·град) [10].

Получение истинной кинетической схемы пиролиза КПМ, как уже отмечалось в [7], в ближайшее время вряд ли возможно. Сложная кинетика создает дополнительные трудности для решения прямых задач, поэтому в [4, 5, 7] на основе математической модели процессов переноса в композиционном реагирующем стеклопластиковом материале [4] предложена упрощенная математическая модель пиролиза в виде двух последовательных стадий. Каждая из стадий в свою очередь может быть представлена совокупностью параллельных реакций. Например, при протекании первой стадии возможны параллельные процессы термического разложения и доотверждения связующего, а во второй — различные механизмы коксообразования [5].

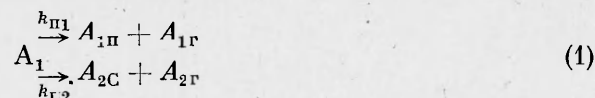
▲ В данной работе на основе кинетических схем пиролиза, описываемых двумя параллельными либо последовательными реакциями, и математической модели термического разложения из [4] рассматривается решение обратной задачи по определению кинетических постоянных в предположении, что константы скорости отдельной реакции следуют закону Аррениуса. Предполагаемая методика тестировалась на модельных примерах. Получены кинетические постоянные для стеклопластиков ВПР-10 + ИФЭД и ВПР-10 + ЭХД [8] по данным термогравиметрических измерений.

Постановка обратной задачи

Рассмотрим кинетические схемы термического разложения, состоящие из двух реакций. Согласно классификации [9], можно выделить независимые, параллельные и последовательные реакции.

Системы независимых реакций рассматривались в [10, 11]. При этом связующее КПМ изначально состоит как бы из нескольких частей (компонентов), каждая из которых разлагается независимо от остальных. Определение механизма термодеструкции без детального анализа химического состава связующего и продуктов разложения невозможно. Поэтому если исходить из того, что до начала разложения связующее представляет собой единое целое, а экспериментальная информация получена из термогравиметрических измерений, то разумно рассмотреть случаи протекания параллельных и последовательных реакций.

При параллельном протекании реакций вида



математическая модель может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\rho_1\varphi_1) &= -\rho_1\varphi_1 \left[k_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + k_2^0 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \right], \\ \frac{d}{dt}(\rho_2\varphi_2) &= \alpha_1\rho_1\varphi_1 k_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \\ \frac{d}{dt}(\rho_3\varphi_3) &= \alpha_2\rho_1\varphi_1 k_2^0 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad \rho_4\varphi_4 = \text{const}, \end{aligned} \quad (2)$$

где ρ_i — истинные плотности; φ_i — объемные доли; R — универсальная газовая постоянная; t — время; T — температура образца; k_i^0 — предэкспоненциальные множители; E_i — энергия активации; индекс 1 относится к исходному связующему; 2, 3 — к продуктам реакций, 4 — к инертному наполнителю.

Термическое разложение по схеме (2) может быть интерпретировано как разложение по двум различным механизмам, реализующимся в различных температурных интервалах. Например, разрушение полимерной молекулы по закону «с конца цепи» при низких температурах и по случайному разрыву связей при высоких температурах [2] (α_1, α_2

здесь имеют смысл коксовых чисел для различных реакций). Если $\alpha_1 \neq \alpha_2$, то может изменяться суммарное коксовое число $\alpha_1 \leq \Gamma \leq \alpha_2$ в зависимости от температурных условий протекания пиролиза.

Другая простейшая схема двух реакций — последовательные реакции вида $A_1 \rightarrow A_{1п} + A_{1г} \rightarrow A_{2с} + A_{2г}$, где $A_{1г}$, $A_{2г}$ — газообразные продукты реакций; $A_{1п}$ — пирозоль, $A_{2с}$ — коксовый остаток. Математическая модель (в предположении, как и в схеме (2), что порядки реакций равны единице) записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\rho_1\varphi_1) &= -\rho_1\varphi_1 k_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \\ \frac{d}{dt}(\rho_2\varphi_2) &= \alpha_1\rho_1\varphi_1 k_1^0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) - \rho_2\varphi_2 k_2^0 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \\ \frac{d}{dt}(\rho_3\varphi_3) &= \alpha_2\rho_2\varphi_2 k_2^0 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad \rho_4\varphi_4 = \text{const} \end{aligned} \quad (3)$$

с обозначениями, аналогичными (2), но индексы 1, 2, 3, 4 относятся к исходному связующему, промежуточному продукту (пирозолу), коксовому остатку и инертному наполнителю соответственно.

Вес образца при схемах (2), (3) можно найти по выражению

$$p = gV \sum_{i=1}^4 \rho_i\varphi_i, \quad (4)$$

где g — ускорение свободного падения; V — объем, занимаемый образцом.

Для анализа качественного соответствия той или иной схемы процессу пиролиза КИМ удобно пользоваться кривыми в координатах

$$F = \ln \left[-\frac{dp}{dT} (p - p_K) \right], \quad (5)$$

$$\Phi = \ln \left(\frac{1}{T^2} \ln \frac{p_H - p_K}{p - p_K} \right). \quad (6)$$

Здесь p_H , p_K — начальный и конечный вес образца.

Для одной реакции первого порядка в системах координат (5), (6), данные эксперимента должны аппроксимироваться одной прямой линией. При этом (5) получается из дифференциального кинетического уравнения при постоянном темпе нагрева q :

$$dp/dT = -(k^0/q)(p - p_K) \exp(-E/RT), \quad (7)$$

а (6) — при решении уравнения (7) с использованием аппроксимации кинетического интеграла по [9]. Соответствующие графики¹ представлены на рис. 1 и наглядно показывают отличие схемы разложения КИМ (ВПР-10 + ИФЭД) от схемы в одну реакцию типа (7). Следует отметить, что отличие нельзя объяснить тем, что порядок реакции $n \neq 1$. Так, на рис. 2 видно, что наблюдаемое разложение КИМ на начальном участке кривой термического разложения практически не отличается от случая $n = 1$, изменения начинаются при значительных степенях разложения, причем Φ стремится к вертикальной асимптоте при $n > 1$ и к горизонтальной при $n < 1$.

Схема двух параллельных реакций хорошо аппроксимирует данные только при низких температурах (на рис. 2 $1/T \in [1,45 \cdot 10^{-3}; 2 \cdot 10^{-3}]$ 1/К), но плохо описывает экспериментальную информацию при больших температурах ($1/T < 1,4 \cdot 10^{-3}$ 1/К).

Лучше аппроксимация получается при использовании независимых и последовательных реакций (рис. 3), но и тогда при значительной убыли массы образца и высоких температурах аппроксимация явно не адек-

¹ Все экспериментальные данные получены Р. Г. Стрельниковой, К. Н. Русаковой и представлены В. Л. Миковым.

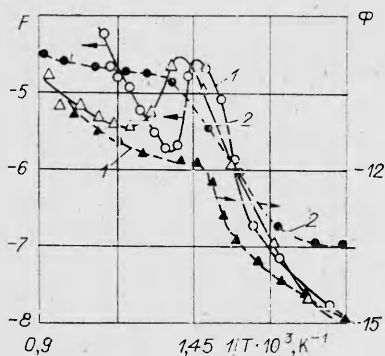


Рис. 1. Зависимости $F(1/T)$ и $\Phi(1/T)$ для ВПР-10 + ИФЭД при q , К/с:
1 — 0,085, 2 — 0,31.

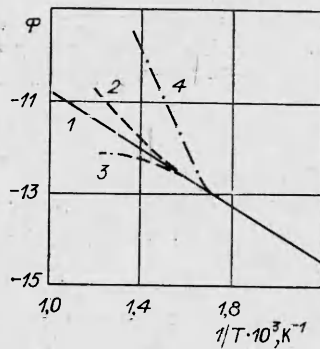


Рис. 2. Зависимость $\Phi(1/T)$ для модельного примера при $n = 1$ (1), 2 (2), 0,5 (3) (4 — параллельные реакции).

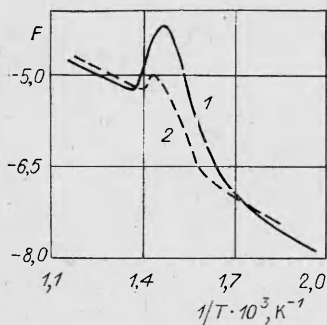


Рис. 3. Зависимость $F(1/T)$ для независимых (1) и последовательных (2) реакций.

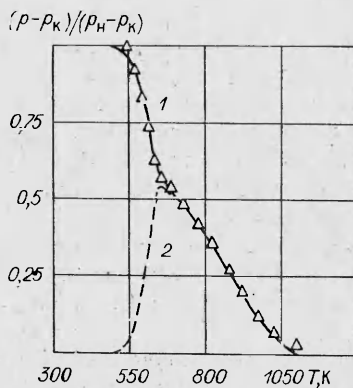


Рис. 4. Относительная убыль массы для образца из материала ВПР-10 + ЭХД при $q = 0,085$ К/с, $m_n = 0,7 \cdot 10^{-3}$ кг ($m = p/g$), $m_k = 0,505 \cdot 10^{-3}$ кг.
1 — по данным эксперимента; 2 — относительная масса пиролиза; точки — рассчитанные значения массы.

ватна экспериментальным данным. Причины этого могут быть принципиально различными: начиная с большего, чем в схеме, числа реакций и кончая чисто физическими процессами, лимитирующими выделение продуктов пиролиза.

Предположим, что вид кинетической схемы разложения материала известен. Тогда обратная задача может быть сформулирована следующим образом: определить параметры кинетической схемы, наилучшим образом соответствующие экспериментальным данным. При этом математическая постановка задачи такова: определить кинетические постоянные $k_1^0, k_2^0, E_1, E_2, \alpha_1, \alpha_2$, минимизирующие функцию

$$\delta = \sum_{i=1}^N [p_i(t_i) - p_i^s(t_i)]^2 w_i, \quad (8)$$

где $p_i(t_i)$ — вес образца, рассчитанный по математической модели прямой задачи; $p_i^s(t_i)$ — измеренный вес образца; N — число узлов-измерений в моменты времени t_i ; w_i — статистические веса i -х узлов [13].

Преимущества такого подхода заключаются, во-первых, в общности методов решения задачи независимо от кинетической схемы; во-вторых, в использовании первичной информации о термическом разложении материала без дополнительной обработки (дифференцирование экспериментальных данных, логарифмирование). И, наконец, в возможности

вычисления дисперсии адекватности по полученному значению δ в точке минимума. Так, по [13] дисперсия адекватности D вычисляется по формуле $D = \delta \cdot N / (N - n)$, где n — число искомых параметров.

Алгоритм решения

В целом алгоритм задачи можно представить в виде составных частей, подобных схеме проведения исследований при планировании эксперимента [15]:

1) на основе априорной теоретической информации и экспериментальных данных выбирается кинетическая схема процесса;

2) дается математическая формулировка обратной задачи, представляющая собой математическую модель термического разложения КПМ в условиях эксперимента, и условия определения кинетических постоянных;

3) анализируются условия проведения эксперимента, определяется погрешность измерений и статистические веса в (8);

4) путем минимизации (8) определяются кинетические постоянные пиролиза;

5) решается прямая задача и сравниваются полученные решения с экспериментальными данными для проверки адекватности модели;

6) если математическая модель пиролиза с полученными кинетическими постоянными неадекватна реальному процессу, то выбирается иная кинетическая схема, связанная, например, с иным механизмом реакции или с большим количеством стадий и повторяется процесс поиска решения обратной задачи.

Этот алгоритм дает возможность реализовать принцип от простого к сложному и найти минимальную модель, описывающую процесс термического разложения с требуемой точностью.

Отметим также, что перспективным представляется и алгоритм, изложенный в [11, 14], позволяющий для независимых реакций выделить число реакций и примерные значения энергий активаций для каждой из них. Существенно ограничивается использование метода [11, 14] тем, что он работает только для аддитивных систем, поэтому его применение для параллельных и последовательных реакций в неизотермическом случае неправомерно.

В программную реализацию включены разделы 3, 4, 5 алгоритма решения задачи. При этом для прямых задач бралась схема 4-го порядка точности, подобная схеме из [16]. Уравнение

$$dc/dt = -cf_1 + f_2 \quad (9)$$

при этом решается в виде:

$$\begin{aligned} c^{n+1} &= (ac^n + b)/d, \\ a &= 1 - \frac{1}{6} \Delta t (f_1^n + 2f_1^{n+1/2}) + \frac{1}{12} (\Delta t)^2 f_1^n f_1^{n+1/2}, \\ b &= \frac{1}{6} \Delta t (f_2^n + 4f_2^{n+1/2} + f_2^{n+1}) + \frac{1}{12} (\Delta t)^2 f_1^{n+1/2} (f_2^{n+1} - f_2^n), \\ d &= 1 + \frac{1}{6} \Delta t (2f_1^{n+1/2} + f_1^{n+1}) + \frac{1}{12} (\Delta t)^2 f_1^{n+1/2} f_1^{n+1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Схема (10) позволяет решать прямую задачу без итераций и со сравнительно крупным шагом Δt ($f_1 \Delta t \leq 0,8$), что существенно сокращает затраты машинного времени. Величины f_1, f_2 определяются по известной из эксперимента температуре, определенной с помощью сплайн-аппроксимации.

Для минимизации использован из [17] квазиградиентный метод переменной метрики. При этом выбирается вектор спуска к экстремуму как комбинация вектора-градиента и вектора, нормального к градиенту, определяющему изменение направления градиента при перемещении к

экстремуму. Большую роль при минимизации играет масштабирование переменных. Это легко видеть на примере овражных функций. В [13] приведен пример такой функции типа (8). Для уменьшения корреляции между предэкспоненциальным множителем и энергией активации предложены новые переменные. В условиях поставленной выше задачи лучшие результаты дала замена переменных, полученная из анализа зависимости δ от параметров для одной реакции.

Аналитическое решение уравнения химической кинетики при постоянном темпе нагрева (7) имеет вид

$$p - p_k = (p_n - p_k) \exp \left[-\frac{k^0}{q} \frac{RT^2}{E + 2RT} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right], \quad p_k = \alpha p_n. \quad (11)$$

При получении (11) используется аппроксимация из [12]. Дифференцируя (11) по искомым неизвестным параметрам, находим, что производные по ним будут одного порядка в переменных

$$\tilde{k} = \ln k^0, \quad \tilde{E} = E/RT_*, \quad \tilde{\alpha} = \alpha, \quad (12)$$

а T_* должно быть решением уравнения

$$\frac{k^0 R}{qE} T_*^2 \exp \left(-\frac{E}{RT_*} \right) = 1 \quad (13)$$

в отличие от [13], где рекомендовано T_* выбирать средним из интервала реакции. Проверкой установлено, что (12), (13) действительно существенно ускоряют поиск экстремума δ . Рекомендуется на первом шаге, когда \tilde{k} , \tilde{E} , $\tilde{\alpha}$ еще не согласованы, проделать несколько итераций минимизации и после этого определить по итерированным \tilde{k} , \tilde{E} , $\tilde{\alpha}$ масштабирующую величину T_* и сделать соответствующую (15) замену переменных.

Правильный выбор статистических весов w_i в (8) — важная задача при минимизации δ . Если положить $w_1 = w_2 = \dots = w_N = \text{const}$, то при минимизации быстрее будут аппроксимироваться те участки кривой убыли массы образца, которые дают наибольший вклад в δ . Но тогда процесс минимизации, во-первых, распадается как бы на два этапа: на первом аппроксимируется «крутой» участок $p(t)$, а на втором — более «пологий». Во-вторых, не будет учтен тот факт, что разные участки кривой определены с различной погрешностью. В самом деле, при постоянном темпе нагрева $p^3(t) = p^3(p, T)$, и тогда

$$(\Delta p^3)^2 = (\Delta p)^2 + [(dp^3/dT) \Delta T]^2, \quad (14)$$

где Δp , ΔT — погрешности определения массы с помощью графика на «пологом» участке кривой и температуры. Из (14) и определения статистических весов [13] следует, что w_i должны быть пропорциональны $(\Delta p^3)^{-2}$.

Еще одна особенность программной реализации — учет дополнительной информации о возможном решении. Так, если достоверно известны какие-либо параметры, то можно решать задачу либо о нахождении условного минимума δ , либо о выборе регуляризованного решения, наиболее близкого к известным параметрам. В обоих случаях используется (8) в модифицированном виде [18]

$$\tilde{\delta} = \delta + \sum_j \alpha_{rj} (x_j - x_{rj})^2. \quad (15)$$

В (15) суммирование по j производится по числу искомым параметрам, x_{rj} — известные значения параметров; x_j — искомые; α_{rj} — коэффициенты. При $\alpha_{rj} \rightarrow \infty$ минимизация (15) приводит к нахождению условного экстремума, если $x_j = x_{rj}$. Если же α_{rj} выбирается из анализа погрешности измерений δ (квазиоптимальный параметр), то нахождение минимума (15) — один из методов регуляризации решения обратной задачи.

Результаты тестовых расчетов и использование алгоритма

Предложенный выше алгоритм тестировался на задаче нахождения эффективных кинетических постоянных одной реакции. Исходными данными для решения обратной задачи являлось численное решение прямой задачи по схеме (10) с $q = 0,83 \cdot 10^{-1}$ К/с, $k^0 = 0,798 \cdot 10^{12}$ 1/с, $E/R = 22750$ К, $\alpha = 0,536$. В табл. 1 приведены результаты решения обратной задачи для 11 равноотстоящих узлов в интервале $T \in (500, 700$ К). Погрешность измерений моделировалась округлением исходных данных до N значащих цифр. Видно, что для надежного определения кинетических постоянных точность измерений в эксперименте (при известной схеме) должна определять не менее трех верных значащих цифр в точках кривой убыли массы.

Точность в 3–4 значащие цифры трудно достижима на участках кривых убыли массы с большими производными. Выбор статистических весов позволяет расширить область «точного» определения кинетических постоянных. В табл. 2 приведены результаты решения обратной задачи при случайной ошибке, распределенной по нормальному закону, дисперсия которой неоднородна и имеет вид (14) при $(\Delta p) = 0,1$ и различных $z = (\Delta p / \Delta T)^2$.

Несмотря на то, что величины δ в табл. 2 существенно выше, а средняя погрешность примерно в 3 раза выше, чем для данных табл. 1, точность восстановления кинетических постоянных не хуже, чем при $N = 3$ в табл. 1.

При обработке результатов реального эксперимента определялись кинетические постоянные для различных схем. Данные, полученные для одной реакции, использовались в качестве начального приближения для двухстадийных схем. При этом, если определялись кинетические постоянные суммарной реакции, то их значения оказывались внутри интервала между минимальным и максимальным значением для схемы двух реакций, а величина δ для этой суммарной реакции существенно больше, чем для двух реакций. Например, для связующего ИФЭД при $q = 0,085$ К/с и $T < 750$ К для суммарной реакции $\delta \approx 5,8$, а для наилучшей из схем двух реакций (последовательные) $\delta \approx 0,26 \cdot 10^{-1}$. Вместе с тем при уменьшении интервала температур кинетические постоянные оказываются более близкими к постоянным при схемах двух реакций, что и позволяет использовать различные участки термogravиметрических кривых для получения начальных приближений для более сложных схем.

Таблица 1

Результаты тестовых расчетов для термического разложения по одностадийной схеме

N	k^0 , 1/с	E/R , К	α	δ
5	$0,801 \cdot 10^{12}$	22 753	0,5362	$0,12603 \cdot 10^{-4}$
4	$0,805 \cdot 10^{12}$	22 757	0,5356	$0,53746 \cdot 10^{-3}$
3	$0,245 \cdot 10^{13}$	23 441	0,5588	$0,487 \cdot 10^{-1}$

Таблица 2

Влияние ошибки исходных данных на определение кинетических постоянных

z	k^0 , 1/с	E/R , К	α	δ
100	$0,271 \cdot 10^{12}$	22 107	0,5024	$0,59274 \cdot 10^{-1}$
50	$0,104 \cdot 10^{13}$	22 880	0,5555	0,1174
25	$0,270 \cdot 10^{12}$	22 100	0,5038	0,10773

Таблица 3

Кинетические постоянные термического разложения материалов

Материал	Условия эксперимента				k^0 , 1/с	E/R, К	α	$\delta \cdot 10^6$, кг ²
	q, К/с	T, К	$m_H \cdot 10^3$, кг	схема				
ВВР-10 + ИФЭД	0,085	373—1023	0,66	(5)	$0,122 \cdot 10^5$ 0,334	10 670 5 480	0,482 $0,25 \cdot 10^{-3}$	9,7
	0,31	300—900	0,67	(5)	$0,221 \cdot 10^6$ 0,101	41 739 5 150	0,337 $0,54 \cdot 10^{-1}$	15,8
	0,085	373—700	0,66	(4)	0,403 $0,383 \cdot 10^{17}$	4 990 32 170	$0,116 \cdot 10^{-3}$ 0,59	1,23
ВВР-10 + ЭХД	0,085	373—1073	0,7	(5)	$0,527 \cdot 10^7$ $0,526 \cdot 10^{-1}$	13 050 4 000	0,586 $0,14 \cdot 10^{-2}$	1,9
	0,29	373—1173	0,68	(5)	$0,384 \cdot 10^8$ 3,26	13 400 6 720	0,457 0,32	11,7
	0,085	300—670	0,7	(4)	$0,75 \cdot 10^2$ $0,38 \cdot 10^8$	7 450 14 820	0,53 0,55	2,7

Примечание. q — темп нагрева, m_H — начальная масса образца.

На рис. 4 изображена термогравиметрическая кривая убыли массы образца, точками показаны результаты, полученные решением системы (3) при кинетических постоянных, найденных из обратной задачи. Видно, что совпадение экспериментальных и рассчитанных точек хорошее. Исключение составляют точки в начале и конце термического разложения. При $T > 650$ К убыль массы всего образца описывается практически полностью разложением пирозоля.

Такое же хорошее совпадение получается и при $q = 0,3$ К/с, и для разложения материала ВВР-10 + ИФЭД. В последних случаях область худшего совпадения рассчитанных и экспериментальных данных несколько шире, но также локализована в начале и конце разложения.

В табл. 3 приведены результаты решения обратной задачи для указанных материалов при последовательной схеме реакций. Попытки определить кинетические постоянные при параллельной схеме реакций для отдельных стадий показывают, что решение задачи является неединственным в случае приблизительно равных значений δ . Кинетические постоянные, соответствующие минимальным из полученных δ , также даны в табл. 3.

Следует отметить, что кинетические постоянные зависят от условий эксперимента, как это уже отмечалось в [3]. С увеличением темпа нагрева в большей степени изменяются предэкспоненциальные множители. Дальнейшее изучение влияния условий эксперимента возможно только при проведении исследований в широком диапазоне условий термического разложения.

Таким образом, результаты тестовых расчетов и обработка реальных экспериментов по предложенной методике позволяет сделать вывод о применимости методики при изучении термического разложения композиционных материалов, а полученные значения кинетических постоянных могут быть использованы для решения прямых задач в условиях, близких к условиям эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Мадорский. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
2. Р. М. Асеева, Г. Е. Запков. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
3. О. Ф. Шленский, А. Г. Шашков, Л. П. Аксенов. Теплофизика разлагающихся материалов. М.: Энергия, 1985.

4. А. М. Гришин, В. М. Фомин. Сопряженные и нестационарные задачи механики реагирующих сред. Новосибирск: Наука, 1984.
5. Г. А. Калинин, В. А. Миков, Т. П. Морозова и др. Изв. ТСХА. Химия и физика, 1981, 2.
6. Y. Tsuchiya, K. Sumi. Polymer. Sci., A1, 1969, 7, 5.
7. А. М. Гришин, С. П. Сеницын. ФГВ, 1984, 20, 6, 67.
8. В. И. Альперин, Н. В. Корольков, А. В. Мотавкин и др. Конструкционные стеклопластики. М.: Химия, 1979.
9. Е. Н. Еремин. Основы химической кинетики. М.: Высш. шк., 1976.
10. А. Е. Венгер, Ю. Е. Фрайман. ИФЖ, 1981, 40, 2, 278.
11. Я. А. Белихмаер, В. А. Бир, А. Ф. Федоров. Деп. ОНИТЭХИМ, Черкассы, 1981.
12. V. M. Gorbachev. Therm. Appal., 1975, 8, 349.
13. Д. Химмельблау. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973.
14. В. А. Вир. Автореф. канд. дис. Иркутск, 1984.
15. Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. Планирование при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976.
16. И. В. Петухов.— В кн.: Численные методы решения дифференциальных и интегральных уравнений и квадратурные формулы. М.: Наука, 1964.
17. С. Ю. Гуснин, Г. А. Омелянов, Г. В. Резников и др. Минимизация в инженерных расчетах на ЭВМ. М.: Машиностроение, 1981.
18. А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974.

*Поступила в редакцию 9/IV 1986,
после доработки — 18/VII 1986*

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОТЕРМОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ В К-ФАЗЕ

В. П. Борисов, Б. К. Лаптеков, Ю. М. Григорьев

(Чебоксары)

Исследование высокоскоростной кинетики термического разложения конденсированных систем, распад которых сопровождается выделением тепла, связано с большими методическими трудностями из-за невозможности регулирования температуры вещества в процессе опыта. В настоящей работе для решения данной проблемы предлагается использовать электротермографический метод (ЭТМ) [1], основанный на программированном нагреве электрическим током тонких нитей или лент при их контакте с газообразным или конденсированным реагентом. Применительно к термическому распаду экзотермических систем может быть предложен следующий вариант ЭТМ.

Калориметрическая ячейка представляет собой инертную металлическую ленту-подложку, на которую наносится тонким слоем реагирующее вещество. В экспериментах организуется термически безградиентный режим нагрева (отсутствует изменение температуры по сечению и длине пленки вещества). Автоматической системой регулирования вне зависимости от скорости химического тепловыделения в пленке вещества задается линейный закон изменения температуры калориметрической ячейки во времени

$$T = T_0 + \omega t. \quad (1)$$

В отличие от ранее развитых подходов [2—5] линейность изменения температуры позволяет исключить погрешности, связанные с расчетом производных во времени. В этом случае протекающий процесс описывается нестационарным уравнением теплового баланса

$$\left[m_{\text{п}} c_{\text{п}} + m_{\text{в}}(t) c_{\text{в}} \right] \dot{T} = m_{\text{в}}^0 \dot{q}_{\text{x}} + P(t) - \dot{q}_{\text{T}}(T) \quad (2)$$

и кинетическим уравнением

$$\dot{q}_{\text{x}} = Q k_0 \exp(-E/RT) \cdot f(q_{\text{x}}) \quad (3)$$

с начальными условиями:

$$t = 0: T = T_0; \dot{q}_{\text{x}} = 0,$$