

## ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК УНОСА МАССЫ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В. В. Несмелов, В. Д. Гольдин, Г. Ф. Костин

НИИ прикладной математики и механики при Томском государственном университете, 634050 Томск  
vdg@ctc.tsu.ru

Проведено исследование термического разложения углепластика на основе фенолформальдегидной смолы и углеродной ткани, а также составляющих композицию компонентов. На основании результатов термогравиметрического анализа проанализирован процесс пиролиза, предложены физическая и математическая модели его описания. Показано, что при повышении температуры наблюдается унос массы как фенолформальдегидной смолы, так и углеродной ткани. Определены термокинетические константы отдельных стадий. Полученные данные использованы для прогнозирования уноса массы композиции.

Ключевые слова: термогравиметрический анализ, углепластик, кинетика, термическое разложение, термокинетические константы, многостадийные реакции, моделирование.

При движении спускаемого летательного аппарата в плотных слоях атмосферы вследствие неравномерного выгорания полимерного связующего и наполнителя теплозащитного покрытия образуются элементы шероховатости, геометрические размеры которых оказывают влияние на коэффициенты трения. Варьирование массового содержания тугоплавкого наполнителя в композиции позволяет влиять на вдув газообразных продуктов разложения в пограничный слой и находить оптимальный состав после анализа процессов в теплозащитном покрытии при его нагреве и термохимическом разрушении.

Следует отметить, что большинство работ, связанных с исследованием углепластиков, посвящены изучению их прочности, электрофизических и теплофизических свойств в исходном состоянии (см., например, [1–3]). Унос массы и теплофизические характеристики теплозащитных композиций на основе углеродного наполнителя и полимерных матриц при различных условиях нагрева исследовались в работах [4–7].

В работе [4] на основании результатов термогравиметрического анализа сделан вывод о том, что после завершения термического разложения фенолформальдегидной смолы в обуглившемся материале остается в виде коксового остатка  $\approx 50\%$  массы полимерного связующего. В приближении одностадийного процесса термического разложения, описываемого урав-

нением химической кинетики

$$-\frac{dM_s}{dt} = k_0(M_s - M_c) \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right), \quad (1)$$

где  $M_s$ ,  $M_c$  — текущая масса образца и масса коксового остатка,  $t$  — время,  $T_s$  — температура,  $E$  — энергия активации,  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $R$  — универсальная газовая постоянная, были определены термокинетические параметры реакции  $k_0 = 3,15 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  и  $E = 81 \text{ кДж/моль}$ . Приведены температурные зависимости коэффициентов теплопроводности и теплоемкости, полученные в статических условиях.

В работе [5] исследовалось влияние температуры и скорости нагрева на кинетические, теплофизические характеристики и унос массы углепластика на основе фенолформальдегидной смолы и углеродной ткани. По экспериментальным данным, включающим регистрацию температуры  $T_s$  и потери массы образцов при различных скоростях нагрева  $dT_s/dt$ , в приближении одностадийного процесса были определены эффективные термокинетические константы реакции пиролиза углепластика:  $k_0 = 7,1 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ,  $E = 83 \text{ кДж/моль}$ , тепловой эффект  $Q = 3,35 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$ , а также коэффициенты теплопроводности  $\lambda_s$  и удельной теплоемкости  $c_{p,s}$  в зависимости от температуры и скорости нагрева. Было показано, что с увеличением  $dT_s/dt$  происходит смещение зависимостей  $\lambda_s(T_s)$  и  $c_{p,s}(T_s)$  по темпера-

турной шкале из-за сдвига реакции пиролиза в область высоких температур. Полученные данные обобщены в виде универсальных зависимостей  $\lambda_s(\rho_s)$  и  $c_{p,s}(\rho_s)$ , где  $\rho_s$  — плотность материала при температуре  $T_s$ . Это позволило в дальнейшем при проведении расчетов по математической модели, предложенной в [6], устранить неоднозначность в выборе величин  $\lambda_s$  и  $c_{p,s}$ , изменяющихся в зависимости от температуры, скорости нагрева и глубины зоны разложения теплозащитного покрытия.

Исследование влияния зависимостей  $\lambda_s(\rho_s)$  и  $c_{p,s}(\rho_s)$  на унос массы теплозащитных покрытий с различным массовым содержанием углеродного наполнителя и полимерного связующего в условиях обтекания потоком высокоэнтальпийного газа было проведено в работе [7]. Показано, что увеличение массовой доли угольных волокон в композиционном материале с 58 до 66 % приводит к неоднозначному влиянию на характеристики уноса массы теплозащитного материала как в условиях лабораторного эксперимента, так и в условиях, моделирующих движение летательного аппарата по заданной траектории. Установлено, что с некоторого момента времени скорость уноса массы композиции с высоким содержанием углеродных волокон начинает превышать скорость выделения газообразных продуктов разложения материала, в котором выше содержание полимерного связующего. Это связано с увеличением геометрических размеров зон прогрева и разрушения за счет изменения теплофизических свойств углепластика. При моделировании процесс разрушения теплозащитного покрытия описывался одной эффективной реакцией термического разложения, термокинетические константы для которой брали из работ [4, 5].

Таким образом, при разработке и создании новых рецептов теплозащитных покрытий с заданными свойствами необходимо знать как теплофизические характеристики материалов, так и кинетические схемы, по которым протекает их термическая деструкция.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование процессов термического разложения фенолформальдегидной смолы (ФФС) и углеродной ткани (УТК), а также углефенольной композиции (УФК) с массовым содержанием полимерного связующего  $\approx 35$  %. Полученные данные по кинетике процессов в компонентах УФК использованы для прогно-

зирования уноса массы композиционного материала. Исследования проводились на дериватографе Паулик, Паулик и Эрдеи (МОН, Венгрия).

Испытания на термогравиметрических приборах позволяют установить стадийность физико-химических процессов в теплозащитном покрытии, получить данные о термической стабильности материалов в заданном диапазоне температур и исследовать кинетику реакций. В то же время проведение исследований сопряжено с некоторыми ограничениями, которые должны выполняться для получения достоверной количественной информации.

Подробный анализ условий испытаний на термогравиметрических установках проведен в работах [8–10], где сформулированы основные требования к такому эксперименту. Одним из наиболее важных является ограничение по скорости нагрева. Это связано с рядом причин. Известно, что количественные результаты эксперимента в значительной степени зависят от начальной массы образца, условий нагрева, состава окружающей среды, геометрии используемых кювет и дисперсности навесок. Для получения достоверных количественных данных необходим равномерный прогрев образца по толщине. В противном случае протекание реакции с различной скоростью в прилегающих к поверхности слоях и в глубине образца приведет к искажению кривых потери массы и ошибкам при вычислении термокинетических характеристик реакций.

Предположим, что исследуемый термохимический процесс в заданном интервале температур описывается уравнением химической кинетики (1). Тогда для проведения корректного эксперимента необходимо, чтобы характерные времена тепловых и диффузионных процессов в образце, а также характерное время срабатывания измерительного прибора были значительно меньше характерного времени химической реакции  $\tau_{ch} = 1/k$ , где  $k = k_0 \exp(-E/RT_s)$  — скорость реакции. Таким образом, необходимо правильно выбрать характерный размер исследуемых образцов  $R_s$ , который зависит от кинетических параметров термохимического процесса и теплофизических свойств исследуемого материала.

В случае цилиндрических образцов для оценки  $R_s$  в квазистационарном режиме нагрева ( $Fo \geq 0,55$ ) может быть использовано аналитическое решение уравнения теплопро-

Таблица 1  
Характерный размер цилиндрического образца из УФК

$E$ , Дж/моль	$R_s$ , $10^{-3}$ м				
	$\varepsilon = 0,01$	$\varepsilon = 0,02$	$\varepsilon = 0,03$	$\varepsilon = 0,04$	$\varepsilon = 0,05$
25 000	2,62	3,79	4,66	5,40	6,06
50 000	1,89	2,68	3,29	3,81	4,28
75 000	1,54	2,19	2,69	3,11	3,49
83 000	1,47	2,08	2,55	2,96	3,32
100 000	1,34	1,89	2,33	2,69	3,02
125 000	1,26	1,69	2,08	2,41	2,70

водности, описывающее распределение температур по сечению цилиндра, которое при линейном изменении температуры среды со скоростью  $dT_s/dt = b$  имеет вид [11]

$$\frac{T_s(r, t)}{T_0} = 1 + \text{Pd} \left[ \text{Fo} - \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{r^2}{R_s^2} \right) \right], \quad (2)$$

где  $\text{Pd} = bR_s^2/a_sT_0$  — критерий Предводителя;  $\text{Fo} = a_s t/R_s^2$  — критерий Фурье;  $a_s = \lambda_s/\rho_s c_{p,s}$  — температуропроводность;  $r$  — координата, направленная от оси симметрии цилиндра к нагреваемой поверхности,  $r = R_s$ ;  $\lambda_s$ ,  $c_{p,s}$ ,  $\rho_s$  — теплопроводность, удельная теплоемкость, плотность материала соответственно. Из (2) легко вычислить перепад температур  $\Delta T_s$  между поверхностью и центром образца:

$$\Delta T_s = T_s(R_s, t) - T_s(0, t) = 0,25 \frac{bR_s^2}{a_s}. \quad (3)$$

При заданном значении  $\Delta T_s$  из (3) находим  $R_s = 2\sqrt{a_s \Delta T_s / b}$ .

Выбор  $\Delta T_s$  является важной задачей. Поскольку заранее неизвестно, с какой интенсивностью протекает реакция при температуре  $T_s$ , произвольное задание величины  $\Delta T_s$  может привести к значительному искажению динамики поведения кривых  $M_s(t)$ ,  $dM_s(t)/dt$  в связи с различной по сечению образца скоростью газовой выделению разлагающегося материала. Определим минимально возможный перепад температур из условия

$$\frac{Z(0, t) - Z(R_s, t)}{Z(0, t)} = \varepsilon, \quad (4)$$

где  $Z(r, t) = (dM_s/dt)/(M_s - M_c)$ ,  $\varepsilon$  — относительная погрешность искажения экспериментальной информации. Полагая  $T_s(R_s, t) = T_s(0, t) + \Delta T_s$ , из (1), (3) и (4) находим

$$R_s = \sqrt{-\frac{4a_s}{b} \frac{\text{Arr}^{-1} \ln(1 - \varepsilon)}{1 + \text{Arr}^{-1} \ln(1 - \varepsilon)}} T_s, \quad (5)$$

где  $\text{Arr} = E/RT_s$  — критерий химико-кинетического подобия (число Аррениуса). Видно, что  $R_s$  изменяется почти пропорционально величине  $\sqrt{T_s/b}$ . Поэтому при оценке  $R_s$  достаточно воспользоваться значениями температуры начала реакции  $T_{r,b}$  и максимальным темпом нагрева, задаваемым в эксперименте. Если теплофизические характеристики материала зависят от температуры, оценки необходимо проводить с учетом зависимости  $a_s(T_s)$ . В табл. 1 приведены результаты расчета характерного размера образца  $R_s$  для материала УФК при  $T_{r,b} = 500$  К,  $a_s = 3,88 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $b = 10$  К/мин в зависимости от параметра  $\varepsilon$  и ожидаемой энергии активации термического разложения. Как видно из таблицы, при фиксированном значении  $\varepsilon$  с ростом энергии активации необходимо уменьшать характерный размер образца.

При проведении испытаний материала УФК и составляющих его компонентов (УТК и ФФС в отвержденном состоянии) использовались специальные контейнеры из кварцевого стекла с внутренним диаметром  $\approx 5$  мм, внешним диаметром  $\approx 6$  мм. Образцы предварительно измельчали и помещали в кварцевый контейнер. Нагрев осуществляли в слабом токе очищенного от примесей азота со скоростями  $\approx 2,5$ ,  $5,0$  и  $10,0$  К/мин. Характерные термограммы эксперимента для каждого из исследованных материалов показаны на рис. 1, зависимости потери массы от температуры — на рис. 2. Из рисунков видно, что унос массы теплозащитного покрытия в инертной среде определяется не только термическим разложе-

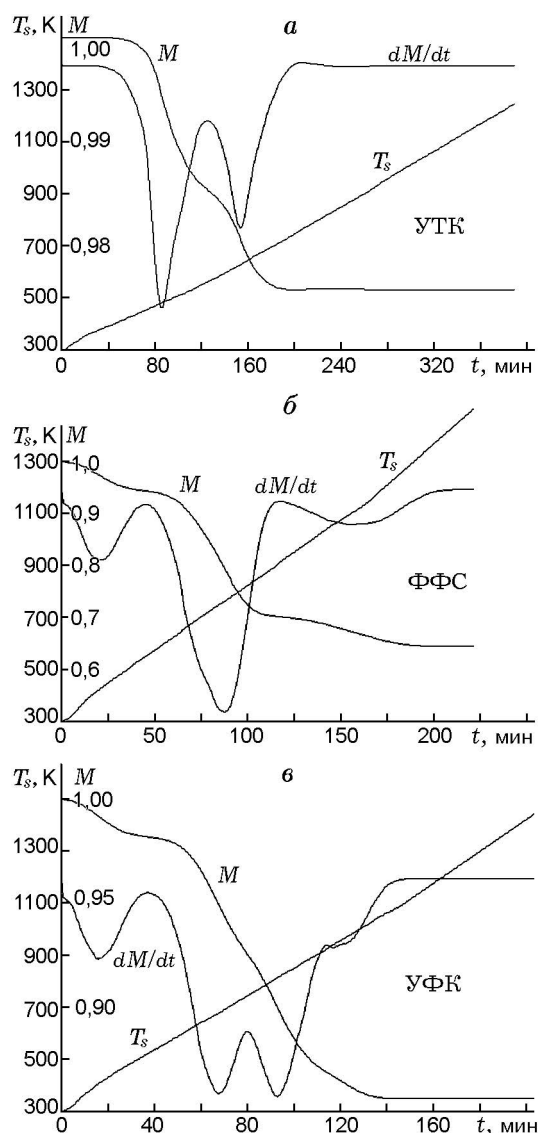


Рис. 1. Типичные записи температуры образца, относительной потери массы образца и скорости ее потери

нием фенолформальдегидного связующего, но и пиролизом углеродной ткани. Выделение газообразных начинается при достаточно низких температурах ( $T_s \approx 350 \div 370$  К). Известно, что низкотемпературный режим газификации (вплоть до  $T_s = 450 \div 470$  К) обычно протекает с выделением связанной воды и испарением легколетучих компонентов, оставшихся в материале после отверждения (избыток отвердителя) [12]. При температурах  $T_s \geq 450$  К начинается термическое разложение образцов.

При нагревании до предельной температу-

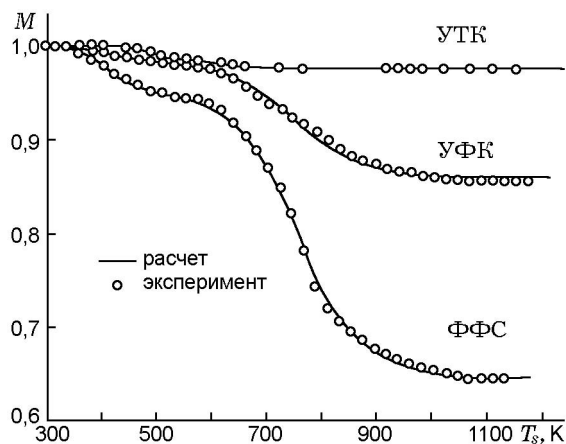


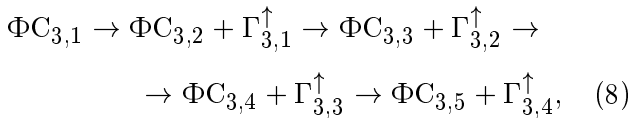
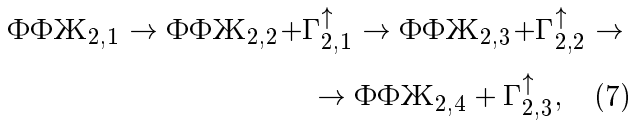
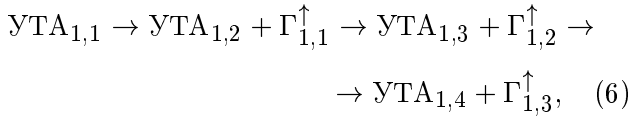
Рис. 2. Относительная потеря массы образцов исследуемых составов в зависимости от температуры их нагрева

ры  $\approx 1200$  К наполнитель (УТК) теряет до  $\approx 3\%$ , связующее (ФФС) — до  $\approx 40\%$ , а композиция УФК — до  $\approx 15\%$  массы. На дериватограммах прослеживается до трех стадий пиролиза УТК и более четырех стадий деструкции ФФС. При этом газификация наполнителя протекает в диапазоне температур  $450 < T_s < 850$  К, а связующего — при  $350 < T_s < 1000$  К, т. е. в области  $T_s \leq 850$  К процесс пиролиза композиции протекает в виде параллельных реакций. При  $T_s > 850$  К термическое разложение углепластика определяется только деструкцией полимерной матрицы.

При моделировании термохимического разрушения углефенольной композиции предполагалось, что материал включает два компонента (УТК и ФФС), деструкция которых при повышенных температурах протекает независимо друг от друга по механизму последовательных реакций, т. е. в результате разложения исходных веществ образуются промежуточные продукты, которые с ростом  $T_s$  разлагаются на более простые вещества. Кроме того, полагалось, что УТК и ФФС состоят из двух компонентов. УТК включает в себя инертную часть, представляющую собой не разрушающиеся с повышением температуры угольные волокна (УВ), и химически активную (УГА), дающую до  $\approx 3\%$  газообразных от массы наполнителя в композиции. ФФС содержит два активных вещества: фенольную смолу (ФС) и не полностью отвержденные продукты (избыток отвердителя), остающиеся в полимере после завершения технологического

цикла (обозначено ФФЖ).

В области низких температур потеря массы материала происходит за счет термического разложения неотвержденных составляющих. Накопление и расход образующихся веществ протекают по своим кинетическим схемам. Термохимический процесс схематически можно представить так:



где  $\Gamma_{i,j}^{\uparrow}$  — газообразные продукты реакции.

Система уравнений сохранения массы записывается следующим образом:

$$\frac{dM_{i,j}}{dt} = -M_{i,j}k_{i,j} + \alpha_{i,j-1}M_{i,j-1}k_{i,j-1}, \quad (9)$$

где  $M_{i,j}$  — относительная текущая масса реагирующего вещества;  $i = 1, 2, 3$  — номер реагирующего компонента;  $j = 1, \dots, N_i$  — номер стадии разложения (для  $i = 1$   $N_1 = 4$ ; для  $i = 2$   $N_2 = 4$ ; для  $i = 3$   $N_3 = 5$ );  $\alpha_{i,j-1}$  — относительное массовое содержание конденсированных продуктов после завершения отдельной стадии реакции ( $\alpha_{i,0} = 0$ ,  $k_{i,N_i} = 0$ ); в начальный момент времени  $M_{i,1} = \varphi_i$ ,  $M_{i,j} = 0$  при  $j = 2, \dots, N_i$ ;  $k_{i,j} = k_{0i,j} \exp[-E_{i,j}/RT_s]$  — скорости реакций при образовании промежуточных продуктов УТА ( $i = 1$ ;  $j = 1, 2, 3$ ), жидкой фракции ФФЖ ( $i = 2$ ;  $j = 1, \dots, 3$ ) и ФС ( $i = 3$ ;  $j = 1, \dots, 4$ );  $\varphi_i$  — массовая доля компонента в исходном состоянии. Коксовый остаток УФС определялся как сумма конечных твердых продуктов реакции компонентов композиции ( $M_{k,y} = \text{УВ} + \text{УТА}_{1,4} + \text{ФФЖ}_{2,4} + \text{ФС}_{3,5}$ ).

Предварительно определялись кинетические параметры  $E_{i,j}$ ,  $k_{0i,j}$  для каждой стадии разложения компонентов (УТА, ФФЖ и ФС). Термокинетические постоянные рассчитывались следующим образом. По положениям максимумов на кривых скорости потери

массы  $dM_{i,j}/dt$ , определяемых методом дифференциального термогравиметрического анализа (см. рис. 1), фиксировались температурные границы отдельных стадий реакции и находились параметры  $\alpha_{i,j}$ . Затем экспериментальные данные в заданных диапазонах температур спрямлялись в полулогарифмических координатах  $\ln[M_{i,j}^{-1}(dM_{i,j}/dt)]$ ,  $T_s^{-1}$ . По результатам спрямления методом наименьших квадратов оценивались значения энергии активации  $E_{i,j}$  и частотного фактора  $k_{0i,j}$  для каждого из исследуемых материалов, которые использовались в качестве начальных приближений и в дальнейшем уточнялись из условия минимизации функции  $J = |M - M_{exp}|$ , где  $M$  и  $M_{exp}$  — соответственно расчетные и экспериментальные значения потери массы.

Газификация углеродной ткани описывалась последовательными реакциями согласно кинетической схеме (6). При моделировании термического разложения фенолформальдегидной смолы полагалось, что процесс протекает по двум направлениям. В низкотемпературной области ( $T_s \leq 450$  К) газообразные компоненты образуются в основном в результате термического распада и испарения легколетучих компонентов по схеме (7). С возрастанием температуры начинается основной процесс пиролиза смолы, включающий последовательные реакции схемы (8). Результаты расчета термокинетических констант по данным термогравиметрического эксперимента для УТК, ФФС и УФС приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что распад и выделение газообразных компонентов при разложении не полностью отвержденных продуктов, до  $\approx 5,5$  % которых находится в массе ФФС, протекают с низкой энергией активации ( $\approx 45$  кДж/моль). Это характерно для материалов, содержащих, например, связанную влагу [10, 12, 13]. При этом летучие продукты не дают коксового остатка ( $\alpha_{i,j} = 0$  на конечной стадии процесса).

Углеродная ткань содержит  $\approx 3$  % способного к разложению вещества. Вероятно, что таким веществом является специальный состав, используемый для обработки угольных нитей с целью увеличения адгезионной способности к полимерному связующему при формировании композиции. Разложение протекает с энергией активации  $\approx 83$  кДж/моль.

Пиролиз ФФС при  $T_s \geq 450$  К протекает в четыре стадии, в каждой из которых об-

Т а б л и ц а 2  
Термокинетические константы реакции терморазложения материалов

Материал	Компонент	$i, j$	$k_{0i,j}, \text{с}^{-1}$	$E_{i,j}, \text{кДж/моль}$	$\alpha_{i,j}$
УТК	УТА (3,0 %)	1, 1	$8,3 \cdot 10^5$	83	0,560
		1, 2	$9,8 \cdot 10^3$	83	0,430
		1, 3	$5,6 \cdot 10^2$	83	0,780
	УВ (97,0 %)	—	—	—	—
ФФС	ФФЖ (5,50 %)	2, 1	$2,5 \cdot 10^3$	45	0,350
		2, 2	$1,7 \cdot 10^2$	45	0,150
		2, 3	$5,6 \cdot 10$	45	0
	ФС (94,50 %)	3, 1	$3,1 \cdot 10^4$	83	0,978
		3, 2	$2,2 \cdot 10^3$	83	0,890
		3, 3	$4,5 \cdot 10^2$	83	0,840
		3, 4	$5,0 \cdot 10$	83	0,934
УФК	УТА (1,95 %)	1, 1	$8,3 \cdot 10^3$	83	0,560
		1, 2	$9,8 \cdot 10^2$	83	0,430
		1, 3	$5,6 \cdot 10$	83	0,780
	ФФЖ (1,92 %)	2, 1	$2,5 \cdot 10^3$	45	0,350
		2, 2	$1,7 \cdot 10^2$	45	0,150
		2, 3	$5,6 \cdot 10$	45	0
	ФС (33,08 %)	3, 1	$3,1 \cdot 10^4$	83	0,978
		3, 2	$2,2 \cdot 10^3$	83	0,890
		3, 3	$4,5 \cdot 10^2$	83	0,840
		3, 4	$5,0 \cdot 10$	83	0,934
	УВ (63,05 %)	—	—	—	—

разуются промежуточные продукты деструкции. Энергия активации постоянна на протяжении всего процесса ( $E = 83$  кДж/моль), в то время как значение  $k_{0i,j}$  на каждой стадии свое. С возрастанием температуры значение  $k_{0i,j}$  уменьшается, что свидетельствует об образовании более устойчивых структурных элементов полимерной системы.

На рис. 2, 3 показаны расчетные зависимости массы реагирующих веществ УТК, ФФС и УФК от температуры, отражающие накопление и расход продуктов реакции в отдельных стадиях и общую потерю массы веществ, а также представлены результаты испытаний (нумерация кривых на рис. 3 соответствует индексам в кинетической схеме (6)–(8);  $M_{k,f} = M_{2,4} + M_{3,5}$ ;  $M_{k,y} = M_{1,4} + M_{2,4} + M_{3,5}$ ). Принятые кинетические схемы хоро-

шо описывают процессы в компонентах УФК при повышенных температурах. Кроме того, из данных табл. 2 видно, что термическое разложение композиционного материала протекает с близкими значениями кинетических параметров, если при описании термической деструкции композиции воспользоваться обобщенной схемой последовательно-параллельных реакций (6)–(8). При этом изменяются лишь значения  $k_{01,j}$  в уравнениях, описывающих реакции в УТК. По всей вероятности, это связано с химическим взаимодействием между молекулами состава, предназначенного для повышения адгезии углеродных волокон к полимеру, и молекулами ФФС во время технологического процесса при формировании УФК. Возникновение таких связей приводит к образованию крупных надмолекулярных структур, облада-

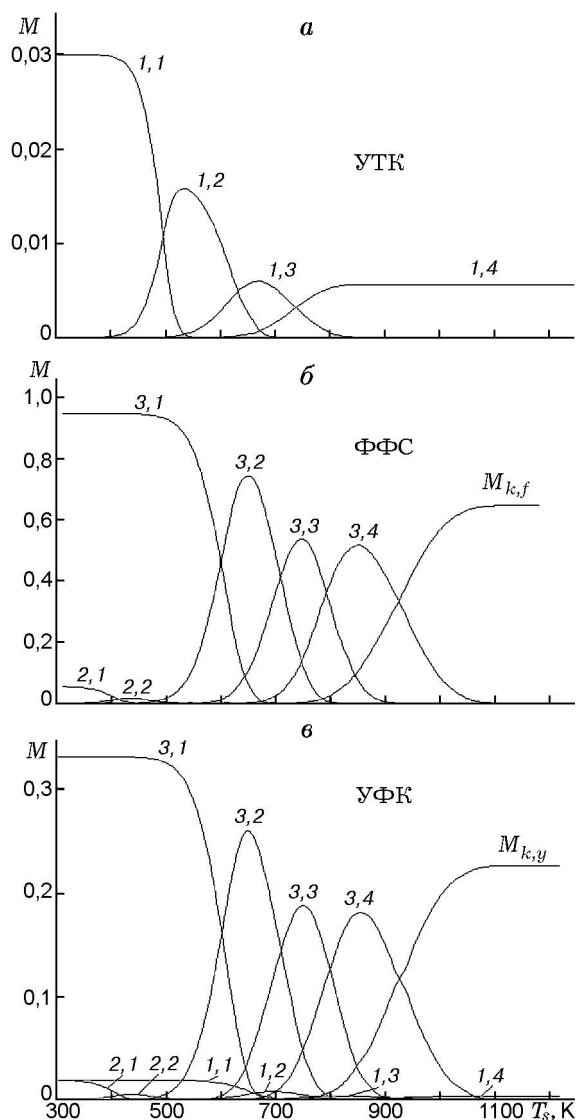


Рис. 3. Накопление и расход промежуточных продуктов реакции УТК, ФФС и УФК в зависимости от температуры нагрева образца:

нумерация кривых соответствует индексам в кинетической схеме (6)–(8)

ющих более низкими частотами колебаний, что приводит к снижению  $k_{01,j}$ .

Полученные данные по кинетике термического разложения были использованы для прогнозирования уноса массы композиционного материала на основе УТК и ФФС. В расчетах использовались данные табл. 2. Считалось, что УФК включает следующие компоненты: ФС ( $\approx 33\%$ ), ФФЖ ( $\approx 2\%$ ), инертную часть УВ ( $\approx 63\%$ ) и активную часть УТА ( $\approx 2\%$ ). Изменение массы углепластика с повышением температуры определялось совместным решением системы уравнений (9) с уче-

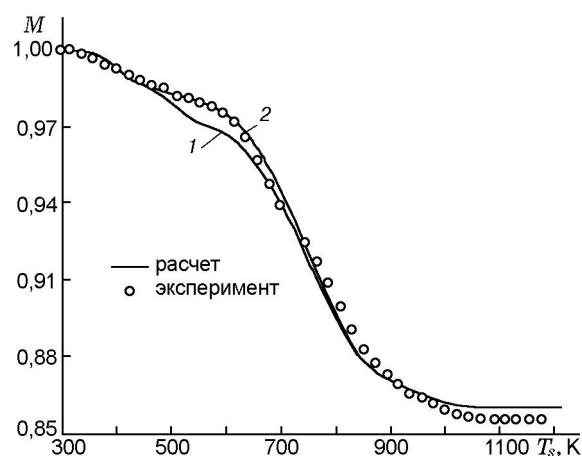


Рис. 4. Интегральная потеря массы композиции УФК в зависимости от температуры образца:

1 — при использовании кинетических параметров разложения УТК и ФФС, 2 — при использовании кинетических параметров разложения УФК из табл. 2

том всех участвующих веществ ( $i = 1, \dots, 3$ ). На рис. 4 приведены результаты расчета потери массы УФК в сравнении с данными эксперимента при скорости нагрева  $\approx 5$  К/мин при использовании кинетических параметров для УТК, ФФС и УФК. Видно, что результаты расчета удовлетворительно согласуются с результатами эксперимента для обоих вариантов используемых входных данных. Это позволяет сделать вывод о том, что предложенный механизм термохимического разрушения композиционного материала и соответствующие кинетические схемы адекватно описывают протекающие процессы. Поэтому для прогнозирования уноса массы УФК с различным массовым содержанием углеродного наполнителя и полимерного связующего достаточно воспользоваться термокинетическими константами разложения компонентов композиции.

Сравнение полученных результатов (см. табл. 2) с ранее опубликованными в [4, 5], где термическое разложение углепластика описывалось одной эффективной реакцией, показывает их хорошее согласование (различие по энергии активации не превышает  $\approx 3\%$ ), если основной (ведущей) стадией процесса считать первую стадию разложения фенольной смолы ( $i = 3, j = 1$ ). В то же время такое представление не дает возможности прогнозировать унос массы при произвольном соотношении компонентов в композиции.

Таким образом, на основе проведенных исследований предложены механизм термохимического разрушения угленаполненных композиций и математическая модель его описания. Это позволяет при создании новых рецептур теплозащитных покрытий прогнозировать вдув продуктов разложения и целенаправленно влиять на коэффициенты трения при спуске летательного аппарата в атмосфере.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Термоустойчивость** пластиков конструкционного назначения / Под ред. Е. Б. Тростянской. М.: Химия, 1980.
2. **Теплостойкие** пластмассы: Справочник. М.: Машиностроение, 1980.
3. **Кацнельсон М. Д., Балаев Г. Д.** Полимерные материалы. Л.: Химия, 1982.
4. **Шнайдер, Долтон, Рид.** Механическая эрозия обугливающегося материала при наземных испытаниях и в условиях спуска в атмосферу // Ракетн. техника и космонавтика. 1986. Т. 6, № 1. С. 76–87.
5. **Несмелов В. В.** Влияние темпа нагрева на характеристики теплопереноса при термической деструкции фенольного углепластика // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 6. С. 53–58.
6. **Зинченко В. И., Костин Г. Ф., Якимов А. С.** Расчет характеристик тепло- и массообмена при разрушении теплозащитного материала // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 4. С. 76–84.
7. **Зинченко В. И., Несмелов В. В., Якимов А. С., Костин Г. Ф.** Влияние массовой доли связующего в теплозащитном покрытии на тепло- и массообмен при взаимодействии с высокоэнтальпийным газовым потоком // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 6. С. 48–55.
8. **Полежаев Ю. В., Юревич Ф. Б.** Тепловая защита. М.: Энергия, 1976.
9. **Уэндланд У.** Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
10. **Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В., Шашков А. Г.** Терморазрушение материалов. Полимеры и композиты при интенсивном нагреве. М.: Энергоатомиздат, 1996.
11. **Лыков А. В.** Теория теплопроводности. М.: Высш. шк., 1967.
12. **Коршак В. В.** Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
13. **Исаков Г. Н., Несмелов В. В., Касьянов Г. С.** Экспериментальное исследование сушки лесных горючих материалов в динамических условиях нагрева // Исследование процессов неустойчивого горения. Чебоксары: Изд-во ЧебГУ, 1984. С. 45–53.

*Поступила в редакцию 10/VII 2002 г.*