

Итак, в щель или пористый заряд пламя самопроизвольно проникает значительно легче, чем в глухой цилиндрический канал с таким же гидравлическим диаметром. Это происходит потому, что при самопроизвольном проникновении пламени в пористый заряд или трещину возникают вихри и струи, размеры которых превышают диаметр поры или щели, т. е. в одном месте газ заходит в заряд, в другом — выходит. Эти вихри и струи возникают из-за неустойчивости симметричного развития про-

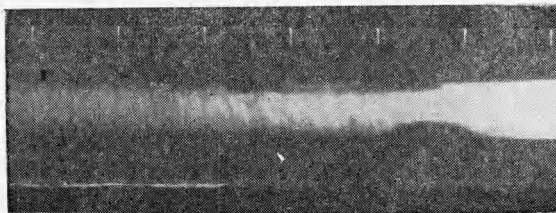


Рис. 2.

цесса горения в канале с двумя открытыми горящими концами. В глухом цилиндрическом канале такие вихри и струи появиться не могут (есть только один вход) и поэтому проникновение пламени затрудняется. Если же канал открыт с другой стороны или сделать еще один выход из канала на горящую поверхность, то, как показали приведенные выше опыты, пламя тотчас же проникает в него при выполнении критерия (1).

Поступила в редакцию
15/VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1961, 140, 4, 867.
2. В. К. Боболев, А. Д. Марголин, С. В. Чуйко. Докл. АН СССР, 1965, 162, 2.
3. В. К. Боболев, А. Д. Марголин, С. В. Чуйко. ФГВ, 1966, 2, 4.
4. С. В. Чуйко, А. Д. Марголин. ФГВ, 1966, 2, 3.
5. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
6. W. Taylor. Trans. Farad. Soc., 1962, 58, 561.

УДК 536.46

ЛИНЕЙНЫЙ ПИРОЛИЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Е. В. Ткаченко, В. Б. Улыбин, А. С. Штейнберг
(Ленинград)

ВВЕДЕНИЕ

Исследование закономерностей термического разложения конденсированного вещества при стационарном распространении в нем фронта химической реакции представляет значительный теоретический и прак-

тический интерес. Такой режим, называемый обычно линейным пиролизом (ЛП), реализуется чаще всего при высокотемпературной деструкции, когда характеристическое время химического процесса, связанное с кинетикой реакции при наиболее высокой температуре в системе, во много раз меньше времени прогрева вещества¹. Очевидно, что использование классических (изотермических) методов химической кинетики (весовых, волуметрических, калориметрических) для исследования процесса в этих условиях практически непригодно: основная часть навески успевает разложиться в период прогрева. В связи с этим развитие методов [3], позволяющих изучать механизм термического разложения и определять формально-кинетические константы реакций из экспериментов, в которых вещество находится в неизотермических условиях, представляется своевременным.

Применение для этих целей методики ЛП особенно перспективно, так как в процессе линейного разложения осуществляется полный (100%) распад вещества. Если деструкция включает ряд последовательных реакций, что имеет место, например, при разложении полимеров, данные ЛП соответствуют самой медленной (лимитирующей) стадии высокотемпературного распада².

В работе [1] для режима стационарного ЛП было показано, что в зависимости от соотношения между тепловым потоком, идущим на прогрев вещества, и теплом, теряемым с внешней поверхности образца в окружающую среду, связь между скоростью ЛП U , кинетикой в объеме горячего слоя и параметром внешнего теплообмена может быть выражена следующими формулами:

$$U = \sqrt{\frac{ak_0 R T_s^2 \exp(-E/RT_s)}{E[(T_s - T_\infty) \mp Q/2c]}} \quad (1)$$

(формула Мержанова [4]), когда $Bi/M^2 \ll 1$ (внешние теплотери малы, быстрый ЛП) и

$$\bar{U} = \frac{k_0 b R T_s^2 \exp(-E/RT_s)}{2E(T_s - T_\infty) \sqrt{Bi}}, \quad (2)$$

когда $Bi/M^2 \gg 1$ (внешние теплотери велики, медленный ЛП), где E — энергия активации объемной реакции термического разложения; k_0 — предэкспонент этой реакции; R — универсальная газовая постоянная; T_s — температура поверхности; T_∞ — температура окружающей среды; Q — тепловой эффект реакции; c — удельная теплоемкость исследуемого вещества; a — коэффициент температуропроводности исследуемого вещества; b — диаметр образца; $Bi = ab/\lambda_T$ — критерий Био; λ_T — коэффициент теплопроводности исследуемого вещества; α — коэффициент теплообмена с окружающей средой; $M = Ub/a$ — критерий Михельсона.

Сравнение кинетических констант, определенных по формулам (1) и (2) из опытов по низкотемпературному ЛП некоторых соединений с

¹ В режиме ЛП может протекать и очень медленное разложение, если прогреву всего объема образца до температуры, заданной на определенном участке его поверхности, препятствует теплоотвод с других участков [1, 2]. В настоящем сообщении эта область ЛП подробно не рассматривается.

² Методически интересно сравнить принципиальную разницу в кинетической информации, получаемой из опытов по разложению в изотермических условиях и из экспериментов по ЛП. В первом случае полное превращение вещества практически недостижимо (большие времена) — константы скорости рассчитываются, как правило, для малых глубин разложения, $\eta < 1$; во втором случае константы соответствуют $\eta = 1$.

данными, полученными классическими методами, дает удовлетворительное совпадение (см., например, [5]).

Следует, однако, подчеркнуть, что информация о процессах, сопровождающих ЛП и вообще высокотемпературное разложение конденсированных веществ, является очень скудной. Экстраполяционные расчеты скоростей ЛП по формуле (1) в область высоких U приводят в ряде случаев к нереально большим значениям T_s . Для дальнейшего развития теории ЛП необходимы новые экспериментальные исследования, направленные главным образом на изучение быстрого высокотемпературного ЛП, а также более детальный анализ методических аспектов некоторых предшествующих работ по ЛП.

ЭФФЕКТ ГАЗОВОЙ ПЛЕНКИ. МЕТОДИКА ПРИБЛИЖЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ T_s

Сущность метода ЛП, предложенного в работе [6], заключается в следующем. Образец испытуемого вещества (например, цилиндр) торцевой поверхностью прижимается с постоянной силой W к горячей металлической пластине, температура которой поддерживается постоянной. Под воздействием высокой температуры вещество, находящееся в тонком горячем слое, прилегающем к поверхности нагревателя, разлагается (пиролизуется) — и образец движется навстречу пластине-нагревателю. В процессе опыта регистрируются скорость линейного разложения вещества, равная скорости перемещения образца, и температура нагревателя T_0 в месте его контакта с образцом. В качестве варьируемых параметров можно использовать прижимающее усилие и толщину образца.

В связи с образованием газообразных продуктов ЛП нагреватель отделен от поверхности разлагающегося вещества зазором (z), по толщине которого возникает температурный перепад ($\Delta T = T_0 - T_s$). При небольших скоростях ЛП (сравнительно низкие значения T_0) газовый зазор между образцом и пластиной мал¹ и температурным перепадом по нему можно пренебречь ($T_s \simeq T_0$).

При высоких температурах T_0 и соответственно больших скоростях ЛП эффект газовой пленки может быть значительным.

Кэнтрелл [7] впервые рассмотрел гидродинамику и теплопередачу в газовом зазоре и получил соотношение, связывающее z с основными параметрами процесса:

$$z = \left(\frac{3\pi}{32} \cdot \frac{U \gamma_T \nu b^4}{W} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

где γ_T — плотность испытуемого вещества; ν — кинематическая вязкость газообразных продуктов.

Полагая, что перенос тепла к поверхности вещества осуществляется кондукцией², Кэнтрелл сравнил результаты расчета ΔT с экспериментальными данными по ЛП твердой углекислоты (сухой лед). Оказалось, что при изменении температуры нагревателя в диапазоне $T_0 = (8 \div 60)^\circ \text{C}$, что соответствует увеличению скорости U менее чем в 2 раза, температу-

¹ Зазор может вообще практически отсутствовать. Такой режим реализуется при очень медленном ЛП кристаллических веществ, когда отвод продуктов осуществляется через микрощели в частично деструктурированном прогоревшем слое вещества.

² Можно строго показать, что это предположение практически выполняется в широком диапазоне изменения U , вследствие малой толщины z (порядка 10 мк), а теплом, затрачиваемым на перегрев газа, можно пренебречь.

ра поверхности изменялась в интервале $T_s = (-52 \div -42)^\circ\text{C}$, т. е. перепад по газовой пленке ΔT весьма значителен и быстро возрастает с ростом U . На основании этих результатов Кэнтрелл поставил под сомнение корректность обработки данных по ЛП, принятой в предшествующих работах (аррениусовский график): $\lg U \div (T_0)^{-1}$. Существенно, однако, что обработка в координатах $\lg U \div (T_s)^{-1}$ опытов по ЛП сухого льда, приведенная в работе [7], отличается большим разбросом точек, и определить по ней эффективную кинетическую константу процесса (в данном случае скрытую теплоту сублимации) можно лишь с чрезвычайно низкой точностью. Этот факт следует особенно подчеркнуть, так как в опытах Кэнтрелла непосредственно измерялся тепловой поток к поверхности вещества, а теплофизические константы газа (CO_2) хорошо известны. При ЛП практически интересных систем по обычной методике Шульца-Деккера, напротив, не известны не только константы переноса энергии в пленке, но и сам состав газа, а тепловой поток не измеряется. В связи с этим непосредственное приложение расчетных формул Кэнтрелла для нахождения величин T_s применительно к ЛП широкого класса конденсированных веществ затруднительно. С другой стороны, значительный интерес представляет возможность даже приближенного определения ΔT (и T_s), соответствующих высокоскоростному ЛП. Ниже предлагается методика такой оценки для определенного (и по нашему мнению, наиболее распространенного) режима линейного разложения конденсированных веществ.

Уравнение баланса тепла, идущего на пиролиз, имеет вид

$$\lambda_r \frac{T_0 - T_s}{z} = U \gamma_T [c(T_s - T_\infty) + Q], \quad (4)$$

где λ_r — теплопроводность газа.

Подставляя (3) в (4) и вводя для краткости обозначения массовой скорости ЛП $m = U \gamma_T$, последнее выражение можно представить в виде

$$\frac{mb}{W^{1/3}} = \left(\frac{32}{3\pi} \right)^{1/3} \frac{\lambda_r (T_0 - T_s)}{v^{1/3} [c(T_s - T_\infty) + Q]} \quad (5)$$

Очевидно, что при быстром ЛП случае сравнительно слабого изменения T_s ($T_s = \text{const}$) с ростом T_0 и m соответствует линейная связь между комплексом, стоящим в левой части (5), и T_0 . Прямая, проведенная по этим точкам (координаты $(mb)^{4/3} W^{-1/3} \div T_0$), отсекает на оси абсцисс значение, близкое к искомой температуре: $(T_s)_{\text{max}}$. Угол наклона прямой зависит от суммарной теплоты пиролиза вещества [8], теплопроводности и вязкости газообразных продуктов. Если, напротив, температура T_s в условиях быстрого ЛП заметно увеличивается с ростом U и T_0 , предлагаемая обработка даст кривую, наклон которой в области высоких значений температуры T_0 с ростом последней уменьшается. Построенная в широком диапазоне изменения U (от очень низких до высоких T_0) кривая будет иметь S-образную форму. Предлагаемая методика приближенного определения T_s из прямых данных по быстрому ЛП может быть проверена по результатам Кэнтрелла (рис. 1).

Найденная этим путем температура поверхности сухого льда $T_s = -48^\circ\text{C}$ совпадает со средним значением $T_s = (-48 \pm 6)^\circ\text{C}$, определенным в работе [7]. Точность, с которой определено среднее значение T_s , следует признать весьма высокой, так как экстраполяция является

Интересным фактом является значительный перегрев поверхности сухого льда по сравнению с температурой равновесной сублимации (-78°C), соответствующей давлениям в газовой пленке ($\sim 1 \text{ атм}$).

далекой (порядка 100°C). Показательно, что точки, соответствующие различным значениям прижимающего усилия, хорошо ложатся на одну прямую. Хотя предлагаемый метод дает в отличие от данных Кэнтрелла только одно среднее значение температуры поверхности, использование его представляется полезным по следующим причинам:

1. Обработка дает возможность принципиально решать вопрос о том, сопровождается ли увеличение скорости ЛП существенным ростом

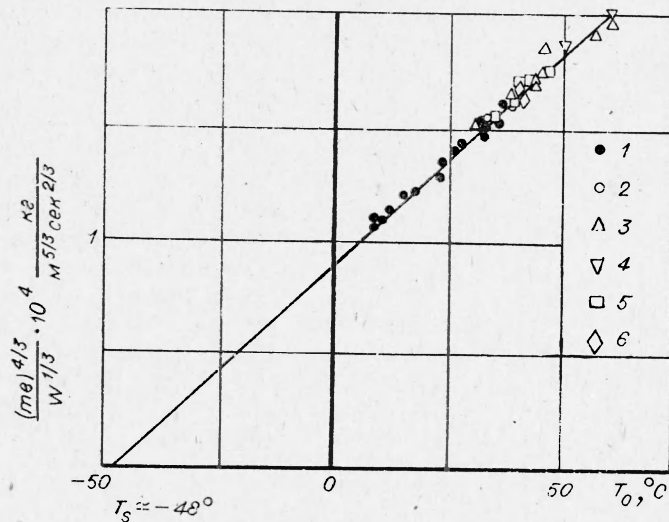


Рис. 1. К расчету T_s при ЛП сухого льда.

1 — $W=8,87 \text{ н}$; 2 — $10,61 \text{ н}$; 3 — $16,65 \text{ н}$; 4 — $15,62 \text{ н}$; 5 — $18,50 \text{ н}$;
6 — $21,24 \text{ н}$.

T_s , или, что то же самое, сохраняются ли эффективные кинетические константы и механизм процесса при переходе от медленного (низкотемпературного) к быстрому (высокотемпературному) ЛП.

2. Информация о значениях теплофизических констант газообразных продуктов в пленке и мощности теплового потока к поверхности вещества не является необходимой: для приближенного нахождения T_s используются лишь величины U и T_0 , легко и достаточно точно измеряемые в экспериментах с пластиной, нагреваемой теплом Джоуля. Таким образом, сохраняется основное достоинство метода — простота и надежность эксперимента.

Наконец, можно отметить, что если представленная в указанных координатах зависимость имеет четко выраженную область с нелинейным ростом функции $(mb)^{4/3} W^{-1/3}$ от T_0 (в области низких значений T_0) с последующим выходом на линейный участок (большие величины T_0), имеется возможность без большой ошибки графическим путем найти величины T_s и соответствующие кинетические константы в переходной области. В последнем случае основная задача метода ЛП — нахождение зависимости $U = U(T_s)$ — практически решена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки модели Кэнтрелла и предложенной выше методики определения T_s применительно к высокотемпературному ЛП полимера была выполнена серия экспериментов по пиролизу полиметилметакрилата-

та (ПММ). Установка, использованная в работе, принципиально не отличается от описанной в [9].

При проведении опытов в области сравнительно высоких скоростей разложения $U \geq 10^{-4}$ м/сек изменялись два параметра; прижимающий вес $W=5,46; 9,89; 12,32; 16,55$ н и диаметр образца $b=(0,6; 0,8; 1,0; 1,2) \cdot 10^{-2}$ м. Основная часть экспериментов проводилась на пластине-нагревателе из нержавеющей стали в атмосфере азота. Для того чтобы предотвратить разрушение пластины в местах, отдаленных от пиролизуемого образца и подвергающихся вследствие этого сильному перегреву, в верхней части нагревателя были установлены ребра жесткости из фарфоровых трубок. Для получения данных при наиболее высоких скоростях ЛП часть опытов была выполнена на пластине из ниобия, имеющей высокую температуру плавления (2500°C).

Типичные результаты опытов для двух серий экспериментов ($b=\text{const}$ и $W=\text{const}$) представлены на рис. 2. Для наглядности данные обработаны в традиционной для большинства работ по ЛП аррениусовской анаморфозе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из графиков рис. 2 отчетливо виден характер зависимости скорости линейного разложения от диаметра образца и прижимающего усилия. Более сильное влияние этих параметров при высоких температурах T_0 полностью объясняется увеличением толщины газовой пленки при возрастании скорости линейного пиролиза. В предположении о слабом росте T_s с увеличением скорости U (см. ниже) зависимость последней от b и W (при $T_0=\text{const}$) количественно удовлетворительно согласуется с моделью Кэнтрелла. В опытах при более низких значениях T_0 и U , когда толщина газовой пленки мала, зависимость U от b и W должна быть слабее, что и наблюдается в экспериментах.

На рис. 3 приведены результаты, соответствующие данным рис. 2, представленные в координатах $(mb)^{4/3} W^{-1/3} \div T_0$. В обоих случаях точки, отвечающие значениям $T_0=500^\circ\text{C}$, хорошо ложатся на одну прямую. Разброс точек на рис. 3 больше, чем на рис. 1, ввиду неизбежных погрешностей в измерении температуры T_0 при использовании пластины-нагревателя в высокотемпературной области. Спрямление экспериментальных данных в упомянутых координатах позволяет сделать заключение о том, что температура поверхности ПММ при высоких скоростях линейного разложения ($U \geq 2 \cdot 10^{-2}$ м/сек) либо постоянна, либо слабо зависит от величины теплового потока к поверхности и скорости ЛП. Это значение T_s , а также тангенс угла наклона прямой, определенные из графиков рис. 3, равны соответственно:

$$T_s \approx 460^\circ\text{C}, \quad \text{tg } \varphi = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^{5,3} \cdot \text{сек}^{2/3} \cdot \text{град}.$$

Какую дополнительную информацию о процессе можно получить, используя последнюю величину?

Известно [10], что при термическом разложении ПММ основным продуктом реакции является мономер с молекулярным весом ~ 100 . К сожалению, теплофизические константы газообразного метилметакрилата при высоких температурах неизвестны. Если, однако, сравнить теплопроводность λ_r , рассчитанную по углу наклона прямой¹ (рис. 3)

¹ Кинематическая вязкость газообразных продуктов входит в выражение $\text{tg } \varphi$ в степени $-0,33$, вследствие чего неточностью ее определения при расчете λ_r можно пренебречь.

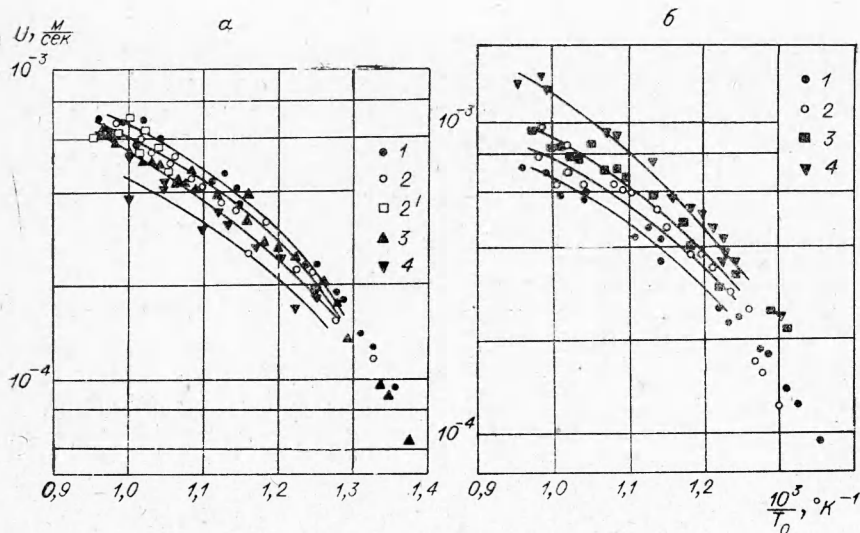


Рис. 2. Влияние параметров b и W на ЛП полиметилметакрилата.
 а) $b = 1,2 \cdot 10^{-2}$ м: 1 — $W = 16,53$ н; 2 — $12,32$ н (2' — на ниобиевой пластине);
 3 — $9,89$ н; 4 — $5,46$ н; б) $W = 16,53$ н; 1 — $b = 1,2 \cdot 10^{-2}$ м; 2 — $1,0 \cdot 10^{-2}$ м; 3 — $0,8 \cdot 10^{-2}$ м;
 4 — $0,6 \cdot 10^{-2}$ м.

с использованием данных по суммарной теплоте пиролиза ПММ (~ 380 кал/г по данным [8]), оказывается, что эта величина примерно в три раза меньше, чем теплопроводность простого предельного углеводородного газа того же молекулярного веса (гептана). Эффект низкой теплопроводности газа — продукта ЛП, возможно, связан с тем, что в условиях быстрого разложения в пленке могут преобладать крупные осколки полимерной цепи, молекулярный вес которых существенно выше, чем у мономера. Наконец, следует отметить, что температура поверхности $T_s \approx 460^\circ\text{C}$ несколько выше аналогичной величины $T_s \approx 430^\circ\text{C}$, приближенно оцененной в наших модельных экспериментах с выходом медь-константановой термпары на поверхность образца

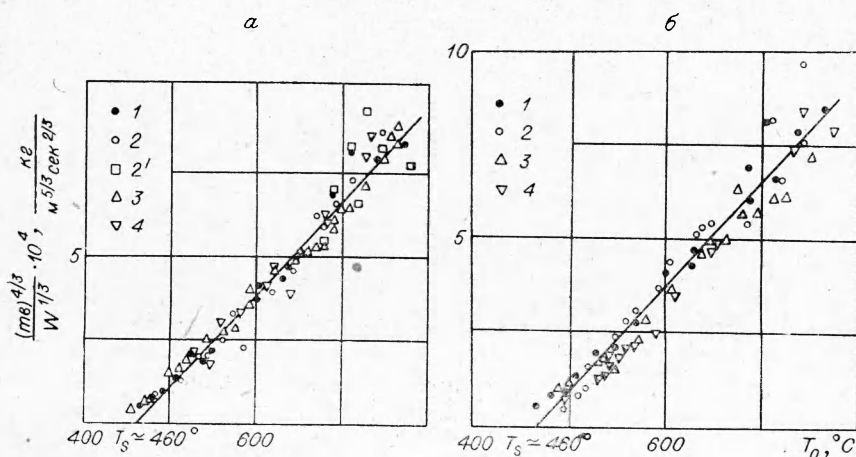


Рис. 3. К расчету T_s при ЛП ПММ.
 а) $b = \text{const}$; б) $W = \text{const}$ (обозначения соответствуют рис. 2).

ПММ, пиролизуемого мощным потоком лучистой энергии¹. По физической природе этот эффект, по-видимому, аналогичен наблюдавшемуся в опытах Кэнтрелла неравновесному перегреву поверхности сухого льда в условиях быстрого ЛП.

В настоящей работе ЛП ПММ изучался в области высоких значений U и T_0 . В свете полученных результатов представляется интересным проанализировать данные известной статьи [2], посвященной экспериментальному изучению ЛП двух модификаций ПММ — линейного (подробно исследованному в настоящей работе) и «поперечно-сшитого», т. е. имеющего развитую пространственную структуру. Рассмотрение данных рис. 4 (точки 1 и 2) полезно в связи с тем, что ЛП обоих полимеров изучался в весьма широком диапазоне скоростей U и температур² T_0 . Обработка результатов [2] по предложенной выше схеме приведена на рис. 5. Температуры поверхности равны: 450°C для линейного ПММ и 475°C для «поперечно-сшитого». Тангенс угла наклона прямой, соответствующей линейному ПММ, примерно вдвое больше аналогичного значения для «поперечно-сшитого» ПММ. Этот эффект может быть связан либо с уменьшением λ_r во втором случае, либо, что более вероятно, с большим тепловым эффектом разложения полимера с поперечными связями³.

Совпадение данных [2] по T_s для линейного полимера с результатами настоящей работы следует считать весьма удовлетворительным. Сравнение соответствующих углов наклона, проведенное путем введения эффективного диаметра, также дает хорошую сходимость. Таким образом, при $U > 2 \cdot 10^{-4}$ м/сек для линейного ПММ и при $U > 1 \cdot 10^{-4}$ м/сек для ПММ с поперечными связями температура поверхности остается практически постоянной (или слабо меняется).

При $U < 2 \cdot 10^{-4}$ м/сек для линейного полимера и при $U < 1 \cdot$

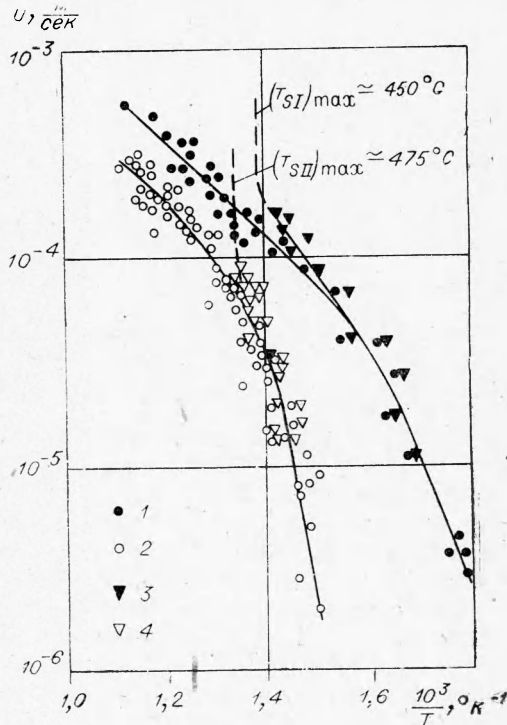


Рис. 4. ЛП линейного (1) и «поперечно-сшитого» (2) ПММ [2]. 3—4 — расчетные точки $U(T_s)$.

¹ Близкое значение $T_s = 416^\circ\text{C}$, определенное по выходу термопары, и аналогичные соображения о величинах λ_r продуктов разложения полимеров приведены в работе [11], где изучалось горение полимерных шариков.

² Особую ценность представляют опыты по ЛП ПММ с поперечными связями, линейное разложение которого вследствие неплавкости полимера в широком диапазоне температур и скоростей (вплоть до самых низких) протекает без искажения геометрической формы образца. Напротив, низкотемпературный ЛП простого ПММ сопровождается размягчением образца, и данные в этой области следует рассматривать как сугубо качественные.

³ Если величины λ_r для обоих полимеров близки, указанная разница в углах наклона прямых (рис. 5) с учетом данных [8] свидетельствует о том, что тепловой эффект разложения «поперечно-сшитого» ПММ в 2,5—3 раза больше, чем у линейного ПММ.

$\cdot 10^{-4}$ м/сек для полимера с поперечными связями температуру поверхности нельзя считать неизменной. В этих условиях, однако, можно определить, как зависит T_s от скорости ЛП, если предположить, что теплофизические константы продуктов разложения меняются слабо и эффективная теплота разложения остается практически постоянной. Последнее предположение в принципе неточно, так как если даже считать, что теплота разложения Q не зависит от температуры T_s , то второй член

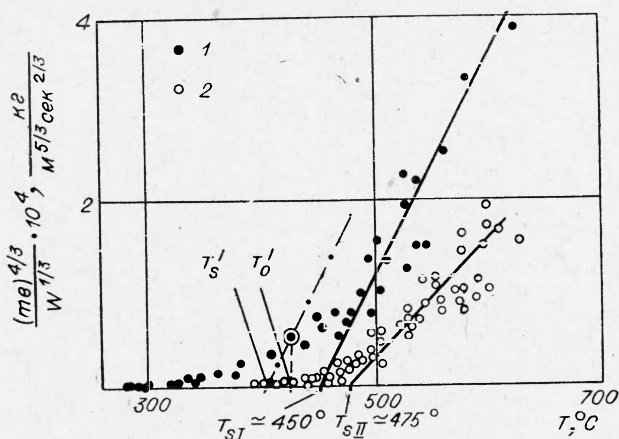


Рис. 5. К расчету температуры поверхности при ЛП ПММ.
1 — линейный ПММ; 2 — «поперечно-сшитый» ПММ.

$c(T_s - T_\infty)$, учитывающий прогрев вещества, будет уменьшаться с уменьшением T_s . Однако изменение этого слагаемого в интересной для данного расчета области температур $T_s \approx (400 \div 450)^\circ\text{C}$ для линейного ПММ составит 10% от суммарной теплоты разложения, а для полимера с поперечными связями еще меньше. Существенно также, что наибольшая погрешность в определении ΔT с учетом приведенных выше предположений будет при низких температурах, где сам температурный перепад по газовой пленке мал ($T_g \approx T_s$). Поэтому для определения T_s , соответствующей температуре нагревателя T_0 , в переходной области (см. рис. 5), можно практически пользоваться тем же углом наклона, определенным в области с постоянной температурой поверхности. Рассчитанные этим способом точки и соответствующие зависимости $U(T_s)$ для обоих полимеров приведены на рис. 4 (точки 3 и 4).

Таким образом, можно сделать вывод, что при ЛП линейного и «поперечно-сшитого» ПММ наблюдаются три области.

Первая область. При $U \lesssim 4 \cdot 10^{-5}$ м/сек (чему соответствует $T_s \lesssim 350^\circ\text{C}$ для линейного ПММ и $T_s \lesssim 440^\circ\text{C}$ для ПММ с поперечными связями) процесс протекает во внутренней кинетической области. Толщина реакционного слоя практически постоянна, т. е. не зависит от скорости ЛП, а определяется только теплопроводностью, толщиной образца и теплообменом его с окружающей средой. Макрокинетика процесса в этом режиме совпадает с истинной кинетикой термического разложения вещества, и справедлива формула (1), т. е.

$$U \sim \exp(-E/RT_s).$$

Вторая область. При $(350 \leq T_s \leq 460)^\circ\text{C}$ и $(440 \leq T_s \leq 475)^\circ\text{C}$ соответственно для линейного и «поперечно-сшитого» ПММ ЛП протекает

во внутренней диффузионной (по теплу) области: толщина реакционно-го слоя падает с ростом U и не зависит от условий теплообмена образца с окружающей средой. Макрокинетика в этой области связана с истинной кинетикой термического разложения соотношением (2), т. е.

$$U \sim \exp(-E/2RT_s).$$

Пользуясь соотношениями (1) и (2), по данным рис. 4 можно рассчитать эффективные кинетические константы высокотемпературного термического разложения обоих полимеров¹. Для первой и второй областей эти величины близки:

для линейного ПММ

$$E \simeq 27 \text{ ккал/моль}; \quad k_0 \simeq 6 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1};$$

для «поперечно-сшитого» ПММ

$$E \simeq 49 \text{ ккал/моль}; \quad k_0 \simeq 2 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}.$$

Следует отметить, что, несмотря на большую разницу в кинетике, переход из первой области во вторую при ЛП полимеров происходит примерно при одинаковых значениях ($U \simeq 4 \cdot 10^{-5} \text{ м/сек}$), как это и следует из теории ЛП при объемном реагировании (критерий перехода $Bi/M^2 \leq 1$) [1].

Третья область. Этот режим имеет место, когда величины энергии активации и предэкспонента в выражении для константы скорости должны быть выше, чем для случая отрыва концевых звеньев вследствие больших значений энергии связи для звеньев, находящихся внутри цепи и большего числа таких звеньев.

На наличие в продуктах ЛП ПММ компонентов с молекулярным весом, существенно превышающим вес мономера, косвенно указывает отмеченное выше аномально низкое значение теплопроводности в пленке.

Использованная в настоящей работе методика обработки не дает возможности рассчитать энергию активации E для третьей области, но позволяет приближенно оценить нижнюю границу этой величины. Для линейного ПММ эта величина $E \geq 60 \text{ ккал/моль}$.

Авторы выражают глубокую благодарность Б. И. Броунштейну, Г. Б. Манелису, А. Г. Мержанову и И. И. Палееву за внимание к работе и Б. М. Дмитриеву за помощь в монтаже установки.

Поступила в редакцию
22/VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин. ФГВ, 1969, 5, 1.
2. R. P. Chaiken, W. H. Andersen a. o. J. Chem. Phys., 1960, 32, 149.
3. A. G. Merzhanov. Combustion and Flame, 1967, 11, 3.
4. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 129, 1, 153.
5. Г. Б. Манелис, А. В. Прошин и др. ФГВ, 1968, 4, 3.
6. R. D. Schultz, A. O. Dekker. Proceeding of the Fifth Symposium (International) on Combustion. Reinhold Publishing Corp. N. Y., 1955, 260.

¹ Необходимая для расчетов по (2) величина критерия Био, соответствующая ЛП образцов ПММ диаметром $(6-8) \cdot 10^{-2} \text{ м}$, была определена авторами в специальном эксперименте с датчиком теплового потока (типа «пояса Шмидта») и оказалась равной $Bi \simeq (0,3-0,4)$.

7. R. H. Cantrell. AIAAJ, 1963, 1, 7, 1544.
8. Б. М. Дмитриев, О. А. Кочетов и др. ФГВ, 1969, 5, 1.
9. M. K. Barsh, W. H. Anderson. a. o. Rev. Sci. Instr., 1958, 29, 392.
10. Н. Грасси. Химия процессов деструкции полимеров. М., ИЛ, 1959.
11. R. H. Essenhigh and W. L. Dreier. AIAA 5-th Aerospace Sciences Meeting, N. Y., 1967, 67.

ИЗМЕРЕНИЕ СУММАРНЫХ ТЕПЛОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

*Б. М. Дмитриев, О. А. Кочетов, В. Б. Улыбин,
А. С. Штейнберг*

(Ленинград)

Наиболее распространенным методом изучения высокотемпературной термической деструкции полимеров является термографический метод [1]. С его помощью можно не только качественно исследовать процесс разложения вещества при сравнительно медленном нагревании (порядка нескольких градусов в минуту), в частности определять температуры фазовых переходов, но также приближенно оценивать величины соответствующих тепловых эффектов. Если рассматривать возможности термографии для анализа поведения полимера в процессе быстрой газификации при высокотемпературном линейном пиролизе, нетрудно заметить ограниченность этого метода. В самом деле, при форсированном линейном пиролизе температурные градиенты в конденсированном веществе столь велики, что время от начала прогрева до полного разложения исходного вещества исчисляется секундами или десятками и сотыми долями секунды.

В отличие от условий термографического эксперимента (квазиизотермическое разложение, постоянство температуры по всему объему вещества) при линейном пиролизе деструкция полимера протекает в существенно неизотермическом режиме. В последнем случае естественно ожидать перераспределения скоростей отдельных стадий в общем процессе и соответственно качественно отличной картины разложения, а в некоторых случаях и количественно иного состава продуктов распада полимера¹. В связи с этим не представляется возможным безоговорочно использовать данные, полученные термографическим методом (включая величины тепловых эффектов), при определении закономерностей высокотемпературного разложения полимеров.

Для выяснения физической картины процесса высокотемпературной газификации (пиролиза, не сопровождающегося образованием конденсированных продуктов) полимера весьма важным параметром является количество тепла, затраченное на прогрев и разложение вещества (сум-

¹ Приведенные соображения о принципиальном различии в макрокинетике медленного (объемного) и быстрого (линейного) термического разложения конденсированных веществ относятся не только к полимерам. Так, в работе [2] было экспериментально показано отсутствие влияния добавки бихромата аммония на скорость линейного пиролиза нитрата аммония. В то же время известно, что протекание объемного разложения последнего (по данным изотермической кинетики и термографии) в присутствии указанной добавки ускоряется в сотни раз.