

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 полимера<sup>1</sup>. 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-

<sup>1</sup> 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.

марная теплота газификации  $Q$ )<sup>1</sup>. Величина  $Q$  в общем случае зависит от температуры поверхности разлагающегося вещества  $T_s$ . Так, в низкотемпературной области, когда изменению скорости линейного пиролиза соответствует значительное изменение  $T_s$ , суммарный тепловой эффект  $Q$  с ростом  $U$  будет увеличиваться за счет возрастания доли тепла, затрачиваемого на прогрев. В области же высокотемпературного линейного разложения, когда температура поверхности полимера в широком диапазоне скоростей процесса практически постоянна [3], величина  $Q$  меняется незначительно. В связи с этим представляется интересным получение данных по значениям суммарных тепловых эффектов непосредственно из опытов по высокотемпературному линейному пиролизу.

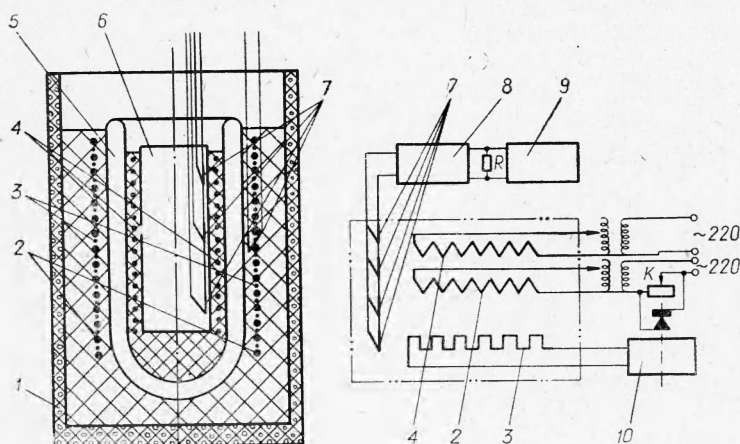


Рис. 1. Схема блок-калориметра.

1 — кожух из асбоцемента; 2 — наружный нагреватель; 3 — термометр сопротивления; 4 — внутренний нагреватель; 5 — кварцевый сосуд Дюара; 6 — металлический цилиндр (блок дюралюминиевый или медный с диаметром 40 и длиной 180 мм); 7 — термодары в нижнем, среднем и верхнем сечениях блока и снаружи сосуда Дюара; 8 — фотоусилитель Ф116; 9 — самонаписец ЭПП-09; 10 — регулирующее реле.

В опытах использовался калориметр (рис. 1), состоящий из массивного цилиндра, помещенного в кварцевый сосуд Дюара, на внешней поверхности которого поддерживается постоянная температура. После того, как блок прогреется до заданной температуры, к его раскаленной торцевой поверхности прижимается образец испытуемого вещества. Затрачивая тепло на прогрев и деструкцию полимера, блок остывает. Зная эффективную теплоемкость блока и вес разложившегося образца, а также прослеживая за изменением температурного поля в блоке в процессе пиролиза и в период тепловой релаксации, можно рассчитать величину  $Q$ .

На боковой поверхности блока смонтирован специальный нагреватель, используемый для эталонирования калориметра — определения эффективной теплоемкости и коэффициента теплопередачи через стенки сосуда Дюара при высоких температурах. Последняя величина необходима для учета поправки на неидеальность адиабатических условий в процессе пиролиза.

Расчетная формула для определения  $Q$  получена из решения двух задач нестационарной теплопроводности в блоке соответственно для

<sup>1</sup> Выделить из общего эффекта  $Q$  тепло прогрева в настоящее время можно лишь приближенно в связи с отсутствием надежных данных по зависимостям теплоемкостей полимеров от температуры.

двух стадий работы калориметра: период пиролиза и период тепловой релаксации блока.

Результат, полученный для периода пиролиза, использовался в качестве начального условия при решении задачи для периода тепловой релаксации для блока.

Задачи решались аналитически<sup>1</sup> в следующих приближениях:

а) температурный перепад поперек блока пренебрежимо мал по сравнению с перепадом по его длине, т. е. задача одномерная; б) скорость пиролиза постоянна; в) тепловые потери с внешней торцевой поверхности блока до и после пиролиза равны. Приближение а) выполняется всегда с большой точностью ввиду существенной разницы в соответствующих критериях Фурье  $Fo_l/Fo_a = (l/d)^2 \gg 1$ , определяющих выравнивание температуры вдоль и поперек блока. Приближения б) и в) могут быть использованы в связи с незначительным изменением температуры торцевой поверхности блока в процессе пиролиза — например в типичных опытах по разложению полиметилметакрилата эта величина менялась (рис. 2) от 493 до 482°С.

Анализ результатов решения показал, что через весьма короткий промежуток времени после окончания процесса линейного пиролиза температурная релаксация вдоль блока происходит в регулярном тепловом режиме. При этом температура в среднем (0,5 *l*) сечении блока близка к среднеинтегральной по его объему. Можно строго показать, что для блока, находящегося до и после пиролиза в условиях, близких к адиабатическим, среднеинтегральная температура устанавливается наиболее быстро в среднем сечении.

Учет реальных условий калориметрического опыта (перенос тепла вдоль блока, обусловленный радиационным теплообменом и свободной конвекцией вблизи верхнего торца; конечность теплопередачи через стенки сосуда Дюара) дает следующую расчетную формулу для определения искомой величины суммарной теплоты газификации *Q*:

$$Q = \frac{(\sum mc)_{\text{кал}} \Delta T_0}{m_{\text{вещ}} \mu \eta}, \quad (1)$$

где  $(\sum mc)_{\text{кал}}$  — эффективная теплоемкость калориметра;  $\Delta T_0$  — расчетное (см. ниже) изменение температуры в среднем сечении блока;  $\mu = \cos \frac{\nu_0}{2}$  — поправка на теплопередачу через дно сосуда Дюара;

$$\eta = \frac{\exp \left[ \left( Bi + \frac{\nu_0^2}{\beta^2} \right) \tau_{\text{п}} \right] - 1}{\left( Bi + \frac{\nu_0^2}{\beta^2} \right) \tau_{\text{п}}} \quad \text{— поправка на теплопередачу через боковые}$$

стенки сосуда Дюара в период пиролиза;  $Bi = \frac{\alpha \delta}{\lambda}$  — критерий Био;

$\beta = \frac{l}{\delta}$  — геометрический параметр блока;  $\tau_{\text{п}} = \frac{\alpha t_{\text{п}}}{\delta^2}$  — безразмерное

время пиролиза;  $\nu_0$  — наименьшее собственное значение уравнения  $\nu_0 = \beta Bi / \text{tg} \nu_0$ ;  $\alpha$  — коэффициент теплопередачи через стенки сосуда Дюара;  $\lambda a$  — соответственно теплопроводность и температуропроводность материала блока;  $t_{\text{п}}$  — размерное время пиролиза;  $4\delta = d$  — диаметр блока.

<sup>1</sup> В настоящем сообщении в целях краткости часть, относящаяся к решению самих уравнений и содержащая сравнительно громоздкие выкладки, опущена.

Величина  $\Delta T_0$  определяется из графика  $\lg \Delta T_0 \dots t$  экстраполяцией прямой, соответствующей регулярному режиму, к значениям  $t=0$  (рис. 3). Если поправочный коэффициент  $\eta$  близок к единице (хорошие адиабатические условия, кратковременность процесса пиролиза), вместо формулы (1) можно использовать выражение

$$Q = \frac{(\sum mc)_{\text{кал}} \Delta T_{0,5}}{m_{\text{вещ}} \nu}$$

где  $\Delta T_{0,5}$  — величина, определяемая аналогично  $\Delta T_0$  экстраполяцией к  $t = 0,5 t_n$ .

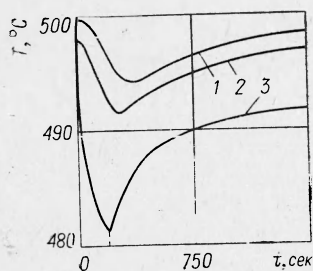


Рис. 2. Регистрация температур в блоке в период пиролиза и тепловой релаксации (полиметил-метакрилат, 393 г).

1 — в нижнем сечении; 2 — в среднем сечении; 3 — в верхнем сечении.

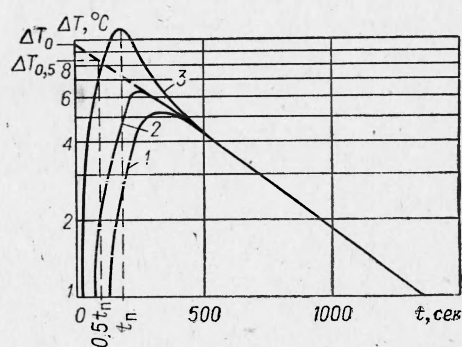


Рис. 3. Определение величины  $\Delta T_0$  — обработка данных рис. 2 в координатах  $\lg \Delta T_0 \dots t$ ,  $\Delta T_0 = 9,71^\circ\text{C}$ . Обозначения соответствуют рис. 2.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты, результаты которых приведены ниже, проводились на калориметре с рабочим блоком из дюралюминия. Определение констант прибора,  $(\sum mc)_{\text{кал}}$  и  $В_i$ , входящих в (1) и (2), осуществлялось двумя независимыми методами: при низкой температуре ( $\sim 130^\circ\text{C}$ ) — испарением небольших количеств (2–5 мл) дистиллированной воды и с помощью импульсного нагрева блока внутренним нагревателем (см. рис. 1). Для высокотемпературного эталонирования ( $T \approx 485^\circ\text{C}$ ) использовался только второй метод.

Соответствующие значения констант блок-калориметра приведены в таблице. Изменение эффективной теплоемкости блока с увеличением температуры соответствует температурному росту теплоемкости дюралю-

Температура блока, $^\circ\text{C}$	Методика эксперимента	$(\sum mc)_{\text{кал}}$	$В_i$
$\sim 130$	Испарение воды Импульсный нагрев	152	$3,4 \cdot 10^{-4}$
$\sim 485$		149	$3,2 \cdot 10^{-4}$
	Импульсный нагрев	180	$1,1 \cdot 10^{-3}$

миния [4]. Увеличение критерия  $Bi$  связано, по-видимому, с возрастанием радиационной составляющей в общем теплопереносе через стенки сосуда Дюара.

Для корректной постановки опыта необходимо, чтобы продолжительность пиролиза  $t_{п}$  была мала по сравнению с периодом тепловой релаксации блока. На практике это означает, что температура торцевой поверхности блока должна быть выше температуры поверхности разлагающегося вещества  $T_s$  (быстрый пиролиз с наличием газовой пленки продуктов разложения). Требование незначительности температурного перепада по толщине газовой пленки может выполняться с меньшей строгостью, так как в экспериментах по линейному пиролизу количество тепла, затрачиваемое на перегрев газообразных продуктов разложения, составляет соотв. доли от суммарной теплоты газификации  $Q$  [5].

Исходя из этих соображений, пиролиз образцов (вес. 0,7—4,0 г) полиметилметакрилата<sup>1</sup> проводился при начальной температуре в среднем сечении блока  $\sim 485^\circ\text{C}$ ; пиролиз образцов параформа при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$ .

Диаграмма типичного опыта по определению  $Q$  полиметилметакрилата приведена на рис. 2, ее обработка (нахождение  $\Delta T_0$ ) — на рис. 3.

Обработка диаграммы в полулогарифмической анаморфозе (рис. 3) наглядно показывает, что регулярный режим (линейный участок) наступает в среднем сечении существенно раньше, чем в других местах блока (см. выше). Значения тепловых эффектов газификации, определенные по формуле (1) с погрешностью порядка 8—10%, равны соответственно: полиметилметакрилат —  $Q \approx 380 \text{ кал/г}$ , параформ  $Q \approx 440 \text{ кал/г}$ .

Поступила в редакцию  
22/VI 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Берг. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961.
2. W. H. Andersen, K. W. Bills, E. Mishuck a. o. Combustion and Flame, 1959, 3, 301—318.
3. Е. В. Ткаченко, В. Б. Улыбин, А. С. Штейнберг. ФГВ, 1969, 5, 1.
4. С. С. Кутателадзе, В. М. Боришанский. Справочник по теплопередаче. Л.—М., Госэнергоиздат, 1959.
5. R. H. Cantrell, AIAAJ, 1963, 7, 1, 1544.

---

<sup>1</sup> По данным авторов [3] температура поверхности полиметилметакрилата при линейном пиролизе, реализуемом в этих условиях, порядка  $460^\circ\text{C}$ ; соответствующая температура параформа — порядка  $160^\circ\text{C}$ .