

УДК [66.045.3:678.073]:629.7

## КИНЕТИКА И ЭНЕРГЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 2020 г. В. Л. Страхов<sup>1</sup>\*, В. О. Каледин<sup>1</sup>, А. А. Кульков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения»,  
г. Хотьково, Московская обл., Россия

\*E-mail: strakhovvl@gmail.com

Поступила в редакцию 25.07.2019 г.

После доработки 05.12.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

На основании анализа и обобщения результатов теоретических и экспериментальных исследований основных закономерностей физико-химических превращений, происходящих в высоконаполненных эластомерах при нагреве, сформулирована дифференциальная математическая модель кинетики и энергетики процесса пиролиза этих материалов. Отличительной особенностью модели является учет изменения состава материала в процессе нагрева до высоких температур, а также влияния скорости нагрева на параметры процесса. Результаты численных исследований удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0040364420030187

### ВВЕДЕНИЕ

Высоконаполненные эластомеры (ВЭ) – резиноподобные материалы, широко применяемые для теплозащиты изделий, работающих при высоких температурах. Для обеспечения требуемых технологических и эксплуатационных качеств этих материалов в состав резиновых смесей вводятся порошковые и волокнистые наполнители [1–5]. При высокотемпературном нагреве материалы подвергаются термическому разложению (пиролиз), сопровождающемуся поглощением теплоты и выделением газообразных продуктов. Параметры указанного процесса необходимо учитывать при проведении оценок эксплуатационных качеств теплозащиты и определении требуемых толщин теплозащиты [6–11]. Очевидно, что для этого необходима комплексная математическая модель, включающая модель теплофизических характеристик материала и модель теплообмена в теплозащите. Эта комплексная математическая модель должна учитывать физико-химические процессы, происходящие в теплозащитном материале (ТЗМ) при высокотемпературном нагреве, и их влияние на теплофизические характеристики материала в рабочем диапазоне температур. Для оптимизации рецептур композиционных теплозащитных материалов модель должна быть построена с учетом параметров их состава и структуры.

Такая модель была создана на основе общего математического аппарата теории теплозащиты, разработанного ранее в основном в [6, 7], с доработками, выходящими за пределы того круга на-

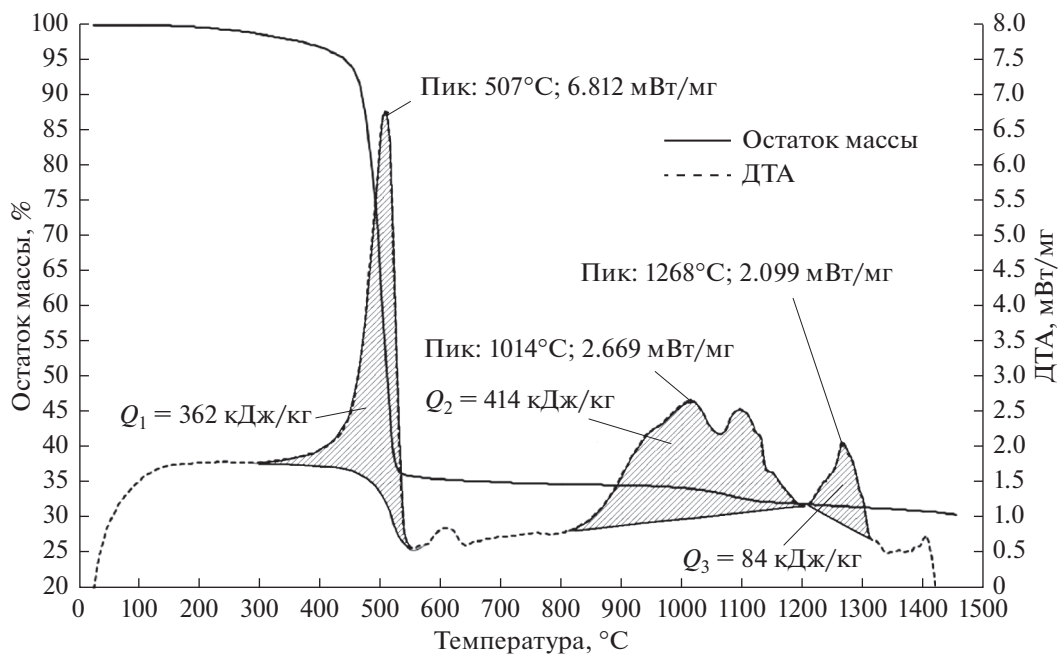
учных проблем, на которые была ориентирована теория этих работ. Основные положения комплексной математической модели теплозащиты из высоконаполненных эластомеров изложены в статьях [8–11].

В упомянутой выше комплексной математической модели теплозащиты для описания кинетики и энергетики процесса пиролиза использована интегральная модель, основанная на аппроксимации экспериментальных данных термического анализа алгебраическими формулами, не позволяющими учитывать в явной форме изменения состава материала при нагреве до высоких температур и влияние скорости нагрева на параметры процесса пиролиза.

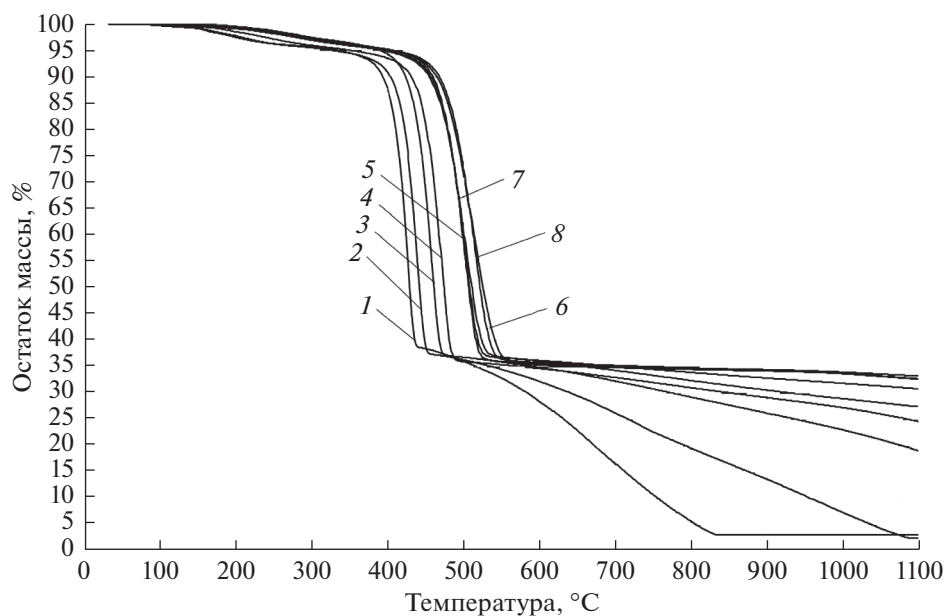
Целью данной работы является построение дифференциальной математической модели кинетики и энергетики процесса пиролиза высоконаполненных эластомеров, свободной от указанных недостатков, и уточнение на этой основе комплексной математической модели теплозащиты.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования процесса пиролиза высоконаполненных эластомеров проводились известными методами дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) в широком диапазоне температур (до 1500°C) и скоростей на-



**Рис. 1.** Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа типичного ВЭ, проведенного на дериватографе STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH при нагреве образцов с постоянной скоростью 50 К/мин.



**Рис. 2.** Изменение массы образца типичного ВЭ в зависимости от скорости нагрева: 1 – 1 К/мин, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 40, 6 – 80, 7 – 100, 8 – 150.

грева (до 150 К/мин). Характерные результаты экспериментов<sup>1</sup> для типичного ВЭ [5] на основе этиленпропиленового каучука и фенолформаль-

дегидной смолы с порошковыми наполнителями (технического углерода и оксида цинка) приведены на рис. 1, 2.

Можно видеть, что с увеличением скорости нагрева термогравиметрические кривые смещаются в область высоких температур. Однако это смещение практически прекращается при скоро-

<sup>1</sup> В экспериментальных исследованиях процесса пиролиза высоконаполненных эластомеров принимали участие О.С. Водолазский, Г.Г. Конкина и Г.В. Малков.

**Таблица 1.** Содержание основных компонентов в газообразных продуктах пиролиза типичной фенолкаучуковой композиции при давлении 1.0 атм

Компоненты газовой смеси	Объемная доля компонентов (%) при температуре, °С		
	780	1340	1540
H <sub>2</sub>	48.89	93.97	94.35
CH <sub>4</sub>	45.19	0.55	0.19
H <sub>2</sub> O	4.91	0.02	0
CO	0.25	3.66	3.67
CO <sub>2</sub>	0.12	0	0
Zn	0	0.73	0.73

стях нагрева, превышающих 40 К/мин, и кинетика процесса перестает зависеть от скорости нагрева. Кроме того, с ростом скорости нагрева увеличивается доля конденсированного остатка в продуктах пиролиза рассматриваемого материала.

Во многих практических приложениях, когда речь идет о высокотемпературном воздействии, темп нагрева может составлять 100–300 градусов в секунду. Справедливость сделанного вывода в столь широком диапазоне скоростей применительно к процессу пиролиза каучуков обоснована в статье [12].

Проведенный анализ полученных результатов экспериментальных исследований позволил выделить в процессе пиролиза материалов рассматриваемого типа три характерных стадии:

а) термическое разложение полимерной части композиционного материала, сопровождающееся поглощением теплоты и выделением газообразных продуктов (первая основная стадия, протекающая в диапазоне температур от 250 до 550°С);

б) химическое взаимодействие между диоксидом углерода, входящим в состав газообразных продуктов термического разложения, и углеродом, содержащимся в составе конденсированного остатка (вторая стадия, протекающая в диапазоне температур 800–1200°С);

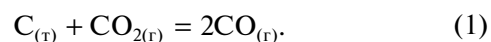
в) химическое взаимодействие между углеродом и неразлагающимся при нагреве наполнителем – оксидом цинка (третья стадия, протекающая в диапазоне температур 1200–1300°С).

Анализ результатов исследований на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010SE “замороженного” состава продуктов термического разложения рассматриваемых полимеров показывает, что на первой стадии пиролиза в основном происходит выделение углеводородов различных типов (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>). Это объясняется относительно низким уровнем энергии химических связей С–С и С–Н в макромолекуле каучука. Вместе

с тем из термодинамических расчетов равновесного состава продуктов пиролиза фенолкаучуковых композиций следует (табл. 1), что основными газообразными продуктами термического разложения этих полимеров (кроме углеводородов с различной молекулярной массой) являются газы: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, а также пар Zn (температура испарения 907°С), образующийся в результате реакции оксида цинка с углеродом.

Результаты термодинамического расчета равновесного состава газообразных продуктов пиролиза рассматриваемого материала, приведенные в табл. 1, также подтверждают сделанные выводы о стадийности процесса пиролиза: доля диоксида углерода уменьшается с ростом температуры (при этом доля оксида углерода увеличивается), а при температурах, превышающих 1300°С, в составе газообразных продуктов появляются пары цинка, свидетельствующие о протекании соответствующей химической реакции.

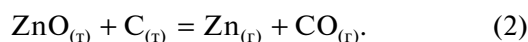
Таким образом, при наличии углекислого газа в составе продуктов термического разложения полимерной части ВЭ взаимодействие углерода с углекислым газом протекает по реакции



Согласно следствию из закона Гесса, тепловой эффект химической реакции равен разности суммы энтальпий образования продуктов реакции и суммы энтальпий образования исходных веществ. Тогда из соответствующего расчета получается значение теплового эффекта реакции (1), равное +172.13 кДж/моль. Следовательно, рассматриваемая реакция – эндотермическая.

При наличии в составе ВЭ термостойких наполнителей (оксида цинка, диоксида кремния и т.п.) в обугленном слое теплозащитного покрытия происходят гетерогенные химические реакции между частицами наполнителя и углеродом, сопровождающиеся поглощением теплоты и выделением газообразных продуктов реакции.

Термохимическое уравнение химической реакции оксида цинка с углеродом имеет вид



Значение теплового эффекта реакции (2) равно +237.5 кДж/моль. Знак плюс свидетельствует о том, что эта реакция эндотермическая. Из анализа характера изменения свободной энергии Гиббса следует, что реакция (2) протекает при температурах, превышающих 1100°C.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На основе результатов экспериментальных исследований процесса пиролиза высоконаполненных эластомеров разработана математическая модель кинетики и энергетики данного процесса. Ее основные положения заключаются в следующем.

Для математического описания кинетических закономерностей потери массы и поглощения теплоты при пиролизе на каждой стадии процесса использован феноменологический подход, основанный на применении комбинации стандартных трехпараметрических зависимостей активационного (аррениусовского) типа:

$$\frac{d\chi}{dT} = A_T \exp(-E/RT) f(\chi), \quad (3)$$

где  $\chi(t)$  – степень завершенности процесса,  $A_T = A/b_T$ ,  $b_T = \frac{\partial T}{\partial t}$  – скорость нагрева,  $t$  – время,  $T$  – температура,  $A$  – предэкспонента (1/с),  $E$  – энергия активации (Дж/моль),  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль К)),  $f(\chi)$  – модель реакции, представляющая собой набор параметров, позволяющих полностью описать протекание процесса на каждой стадии в зависимости от температуры, скорости нагрева и т.п.

В соответствии с принятым подходом выбор модели реакции осуществляется, исходя из имеющихся в литературе моделей кинетики различных физико-химических процессов (реакций), которые были получены при различных механистических предположениях [13, 14]. Некоторые характерные математические модели кинетики представлены в табл. 2.

Вместе с тем при моделировании первой основной стадии процесса пиролиза ВЭ (термического разложения полимерной части композита) при высоких скоростях нагрева следует учитывать резкий рост скорости термического разложения при приближении к температуре достижимого перегрева полимера [15]. С этой целью можно воспользоваться известной функцией температуры вида

$$K(T) = \exp(T/T^*)^p,$$

где  $T^*$  – температура достижимого перегрева полимера при термодеструкции<sup>2</sup>.

Корректирующая функция  $K(T)$  учета резкого роста скорости потери массы вблизи  $T^*$  вводится в правую часть уравнения (3).

При построении математической модели кинетики пиролиза ВЭ, работающих при повышенном уровне давления, необходимо также учитывать влияние давления на протекание пиролиза полимерной части композита. С этой целью можно воспользоваться результатами экспериментальных исследований поведения типичного резиноподобного материала при нагреве до температуры 600°C под давлением до 40 атм, которые показали<sup>3</sup>, что давление приводит к замедлению выхода продуктов пиролиза из слоя материала. Данный вывод подтверждается результатами экспериментов О.Ф. Шленского [12].

Объяснить это явление удастся с помощью известного уравнения Клапейрона–Клаузиуса, устанавливающего зависимость температуры кипения  $T_b$  жидкости от давления  $p$ :

$$T_b = 1 / \left( \frac{1}{T_{ba}} - \frac{R \ln(p/p_a)}{\Delta H_b} \right), \quad (4)$$

где  $\Delta H_b$  – теплота кипения (кДж/моль), индекс  $a$  – атмосферное давление.

В работе [18] приведены молярные энтальпии (теплоты) испарения ряда органических веществ ( $\Delta H_b$ ) при температуре кипения ( $T_b$ ) и давлении 101.325 кПа. Согласно данным этой работы, для углеводородов с температурой кипения 130–150°C теплота испарения имеет значение около 35 кДж/моль. Температуры начала кипения углеводородных смесей (испарения нефтяных топлив) имеют близкие значения. Из расчета по формуле (4) при указанном значении теплоты испарения следует, что температура начала кипения углеводородных смесей при давлении 30 атм смещается до уровня 370°C.

Таким образом, уравнение Клапейрона–Клаузиуса можно использовать для экстраполяции экспериментальных данных по кинетике пиролиза ВЭ, полученных при нормальном давлении, в область высоких давлений.

Для обеспечения связи математической модели кинетики пиролиза с разработанной ранее математической моделью высокотемпературных

<sup>2</sup> Вблизи температуры  $T^*$  процессы химического и фазового превращения сливаются в единый одностадийный процесс хемофазового превращения полимера, сопровождающийся первоначальным переводом достаточно больших блоков (олигомеров) в газовую фазу и протеканием дальнейших реакций деструкции уже в ней [15, 16].

<sup>3</sup> В экспериментальных исследованиях поведения типичного резиноподобного материала при нагреве под давлением принимали участие А.Н. Гарашенко, В.Ф. Каблов и В.Г. Кочетков [17].

Таблица 2. Характерные теоретические модели кинетики реакций

Код	Название модели и описываемый процесс	Дифференциальная форма модели реакции $f(\chi)$	Интегральная форма модели реакции $g(\chi) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\chi}{f(\chi)}$
Диффузионные модели			
D1	1-мерная диффузия	$1/(2\chi)$	$\chi^2$
D2	2-мерная диффузия	$-\ln(1-\chi)^{-1}$	$(1-\chi)\ln(1-\chi) + \chi$
D3	3-мерная диффузия	$1.5(1-\chi)^{2/3} - (1-\chi)^{1/3} \Gamma^{-1}$	$[1 - (1-\chi)^{1/3}]^2$
Модели зародышеобразования			
$A(n)$	Модели Авраами–Ерофеева (статистическое зародышеобразование и рост)	$n(1-\chi)[- \ln(1-\chi)]^{(n-1)/n} - \alpha,$ $n = 1, 2, 3, 4$	$[- \ln(1-\chi)]^{1/n}$
$P(n)$	Законы Мампеля (степенной закон развития)	$n\chi^{(n-1)/n},$ $n = 1, 2/3, 2, 3, 4$	$\chi^{1/n}$
E1	Экспоненциальный закон	$\alpha$	$\ln(\alpha)$
Модели химических реакций			
$F(n)$	Реакции $n$ -го порядка (нулевого порядка, моно-, би-, тримолекулярные)	$(1-\chi)^n,$ $n = 0, 1, 2, 3$	$(1-\chi)^{1-n} - 1 - \ln(1-\chi),$ $n = 1$
$Vnm$	Модель Праута–Томкинса (реакция $n$ -го порядка с автокатализом)	$\chi^n(1-\chi)^m$	$\ln[\chi/(1-\chi)] + c\chi$ для $n = m = 1$
Модели геометрического сжатия (реакции на границе фаз)			
R1	Плоская симметрия (одно направление)	1	$\chi$
R2	Сжимающийся цилиндр (поверхность)	$2(1-\chi)^{1/2}$	$1 - (1-\chi)^{1/2}$
R3	Сжимающаяся сфера (объем)	$3(1-\chi)^{2/3}$	$1 - (1-\chi)^{1/3}$

теплофизических характеристик резиноподобных теплозащитных материалов [10] в формулы (7), (8) этой работы вводятся значения степени завершения пиролиза, получаемые из решения дифференциального уравнения (3). Для первой стадии процесса пиролиза указанные формулы имеют вид<sup>4</sup>

$$\bar{\mu}_c = (1 - \chi_1)(1 - \bar{\mu}_n), \quad \bar{\mu}_{ky1} = \chi_1(K - \bar{\mu}_n).$$

Для учета изменения массовой доли конденсированного углерода за счет вторичных химических реакций на последующих стадиях процесса используется формула вида

$$\bar{\mu}_{kyi} = [1 - (1 - K_i)\chi_i] \bar{\mu}_{ky(i-1)},$$

где  $K_i$  – массовые доли конденсированного остатка соответствующих реагентов после завершения вторичных реакций;  $i = 2, 3 \dots$  – номер вторичной реакции.

<sup>4</sup> Здесь и в дальнейшем для соответствующих параметров используются обозначения, принятые в работе [10].

При этом для расчета удельной мощности стоков теплоты в слое теплозащиты при пиролизе ее материала, входящей в уравнение сохранения энергии [11], применяется формула

$$\dot{Q}_i = Q_i \frac{d\chi_i}{dt},$$

где  $Q_i = \Delta H_i(1 - K_i)$  – значения тепловых эффектов термического разложения полимерной части материала ( $i = 1$ ) и вторичных химических реакций ( $i = 2, 3$ ) в зависимости от степени превращения исходных реагентов ( $1 - K_i$ ),  $\Delta H_i$  – тепловые эффекты реакций, отнесенные к единице массы выделившегося газа (для вторичных реакций – оксида углерода).

Суммарный тепловой эффект процесса термического разложения полимерной части композиционного материала может быть определен в соответствии с законом Гесса как разность между теплотами образования продуктов разложения и теплотой образования исходного полимера:

$$\Delta H_c = (1 - K) \sum_{\alpha} \Delta H_{\alpha} \mu_{\alpha} + K_c \Delta H_{\text{кy}} - \Delta H_0, \quad (5)$$

где  $\Delta H_{\alpha}$  – теплота образования  $\alpha$ -компонента смеси газов пиролиза,  $\Delta H_{\text{кy}}$  – теплота образования конденсированного углерода,  $\Delta H_0$  – теплота образования исходного полимера.

Теплоты образования компонентов смеси газов пиролиза, входящие в формулу (5), определяются по [16, 19]. Согласно работе [10], с достаточной для практики точностью значения мольных долей компонентов газовой смеси равновесного состава могут быть определены по результатам термодинамического расчета с использованием компьютерной программы, широко применяемой при расчетах равновесного состава и термодинамических характеристик продуктов сгорания (для высоких скоростей нагрева).

Теплота образования исходного полимера, входящая в формулу (5), зависит от соотношения исходных компонентов, химического состава полимера и строения его макромолекулы. Теплота образования полимера может быть определена экспериментально с помощью калориметра методом сжигания или расчетом по энергиям связи и теплотам атомизации.

Согласно расчетному методу, теплота образования полимера в стандартном состоянии рассчитывается по формуле

$$\Delta H_0 = -\sum_j \nu_j h_j + \sum_k H_k,$$

где  $\nu_j$  – число связей  $j$ -го вида,  $h_j$  – энергии связей  $j$ -го вида,  $H_k$  – теплота атомизации  $k$ -го элемента.

Число связей  $j$ -го вида определяется по структурной формуле полимера.

В результате проведенных параметрических расчетов в качестве основной модели реакции  $f(\chi)$  выбрана модель Праута–Томкинса (табл. 1):

а) для стадии термического разложения  $f(\chi_1) = [1 - (1 - \chi_1) \bar{\mu}_{c0}]^n [(1 - \chi_1) \bar{\mu}_{c0}]^m$ ;

б) для вторичных химических реакций  $f(\chi_i) = (1 - \chi_i)^n \chi_i^m$ .

Параметры математической модели процесса пиролиза рассматриваемого ВЭ определялись известным методом коэффициентной обратной задачи [20]. Была принята следующая формулировка обратной задачи: экспериментально получена серия кривых термического анализа, перекрывающих всю исследуемую область условий нагрева; требуется определить такие значения параметров принятой математической модели пиролиза, при которых эта аппроксимация наилучшим образом описывает имеющуюся совокупность экспериментальных данных.

При решении сформулированной обратной задачи производился поиск минимума функционалов вида

$$\Phi_{\text{TGA}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{1}{T_e} \int_{T_0}^{T_n} [\bar{m}_n^p(T) - \bar{m}_n^{\text{э}}(T)]^2} \leq \Delta_m,$$

$$\Phi_{\text{DTA}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [T_n^p - T_n^{\text{э}}]^2} \leq \Delta_T,$$

$$\Phi_{\text{DTA}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [\dot{Q}_n^p - \dot{Q}_n^{\text{э}}]^2} \leq \Delta_Q,$$

где  $\bar{m}_n^p, \bar{m}_n^{\text{э}}$  – расчетные и экспериментальные значения относительной убыли массы материала при пиролизе;  $n = 1, 2, 3 \dots N$  – номер термогравиметрической кривой;  $T_n^p, T_n^{\text{э}}$  – расчетные и экспериментальные значения начальной, пиковой и конечной температуры стадий пиролиза;  $\dot{Q}_n^p, \dot{Q}_n^{\text{э}}$  – расчетные и экспериментальные значения тепловых эффектов соответствующих стадий пиролиза;  $\Delta_m, \Delta_T, \Delta_Q$  – значения среднеквадратичной погрешности измерений соответствующих параметров.

В результате решения сформулированной коэффициентной обратной задачи для серии результатов термического анализа получены следующие значения параметров кинетики и энергетики процесса пиролиза рассматриваемого ВЭ:

а) для первой основной стадии процесса:  $E_1 = 53$  кДж/моль,  $K_c = 0.08$ ,  $\Delta H_1 = 580$  кДж/кг,  $Q_1 = 360$  кДж/кг,  $T^* = 520^\circ\text{C}$ ,  $p = 10$ ,  $n = 1.8$

$b_T, \text{K/c}$	0.17	0.42	0.83	3.2
$A_T, 1/\text{K}$	180	90	80	80
$K_c$	0.04	0.08	0.10	0.10

б) для вторичной химической реакции между конденсированным углеродом, образующимся на первой стадии, и диоксидом углерода:  $E_2 = 80$  кДж/моль,  $\Delta H_2 = 3074$  кДж/кг,  $n = 1$ ,  $m = 1$

$b_T, \text{K/c}$	0.17	0.42	0.83
$A_T, 1/\text{K}$	130	120	70
$K_2$	0.45	0.74	0.86
$Q_2, \text{кДж/кг}$	1690	799	430

в) для вторичной химической реакции между конденсированным углеродом и оксидом цинка:  $E_3 = 104$  кДж/моль,  $\Delta H_3 = 8482$  кДж/кг,  $n = 1.5$ ,  $m = 1$

$b_T, \text{K/c}$	0.17	0.42	0.83
$A_T, 1/\text{K}$	180	150	130
$K_3$	0.82	0.97	0.99
$Q_3, \text{кДж/кг}$	1530	253	84

При расчетах учитывались следующие значения среднеквадратичной погрешности измерений соответствующих параметров:  $\Delta_m = 0.01$ ,  $\Delta_T = 20$  К,  $\Delta_Q = 20$  кДж/кг.

Важно отметить, что, как видно из полученных результатов, при скоростях нагрева больше 3.2 К/с на практике можно не учитывать влияние скорости нагрева на кинетику пиролиза материала.

### СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТА С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

На основании проведенных исследований для математического моделирования кинетики процесса пиролиза высоконаполненных эластомеров в широком диапазоне условий нагрева предложено использовать следующую систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\chi_1}{dT} &= A_{T1} \exp(T/T^*)^p \times \\ &\times \exp(E_1/RT) [1 - (1 - \chi_1) \bar{\mu}_{c0}]^n (1 - \chi_1) \bar{\mu}_{c0}, \\ \frac{d\chi_2}{dT} &= A_{T2} \exp(E_2/RT) (1 - \chi_2) \chi_2, \\ \frac{d\chi_3}{dT} &= A_{T3} \exp(E_3/RT) (1 - \chi_3)^n \chi_3. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (6) решается численно методом Рунге–Кутты при начальных условиях:  $T = T_0$ ,  $\chi_1 = \chi_2 = \chi_3 = 0$ .

Полученные значения степени завершенности процесса на соответствующих стадиях используются для определения зависимостей от температуры и скорости нагрева массовых долей полимерной части ( $\bar{\mu}_c(T)$ ) и конденсированного углерода ( $\bar{\mu}_{кy}(T)$ ), используемых при расчете высокотемпературных теплофизических характеристик деструктирующего материала, а также удельной мощности стоков теплоты в слое теплозащиты при пиролизе ее материала ( $\dot{Q}_i(T)$ ), по методике, рассмотренной в работах [10, 11].

Изменение относительной массы деструктирующего ВЭ рассчитывается по формуле

$$\bar{m}(T) = \bar{\mu}_n + (1 - \bar{\mu}_n) \times [1 - \chi_1(T)(1 - \bar{\mu}_{кy2}(T)\bar{\mu}_{кy3}(T)K_c)].$$

В качестве примера на рис. 3, 4 показаны расчетные зависимости от температуры основных параметров процесса пиролиза рассматриваемого ВЭ при скорости нагрева 0.83 К/с.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений основных параметров процесса пиролиза исследуемого материала дано в табл. 3–5.

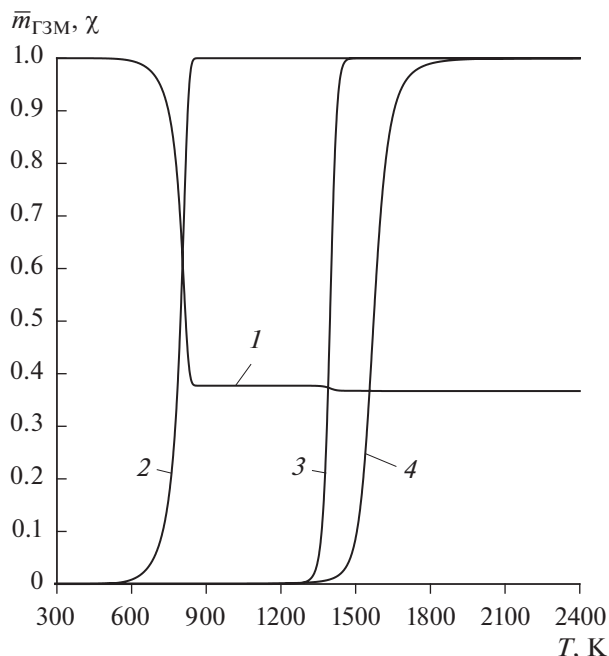


Рис. 3. Зависимость от температуры относительной убыли массы ТЗМ (1), степени завершенности пиролиза полимерной части ТЗМ (2), химической реакции между конденсированным углеродом и диоксидом углерода (3), конденсированным углеродом и оксидом цинка (4).

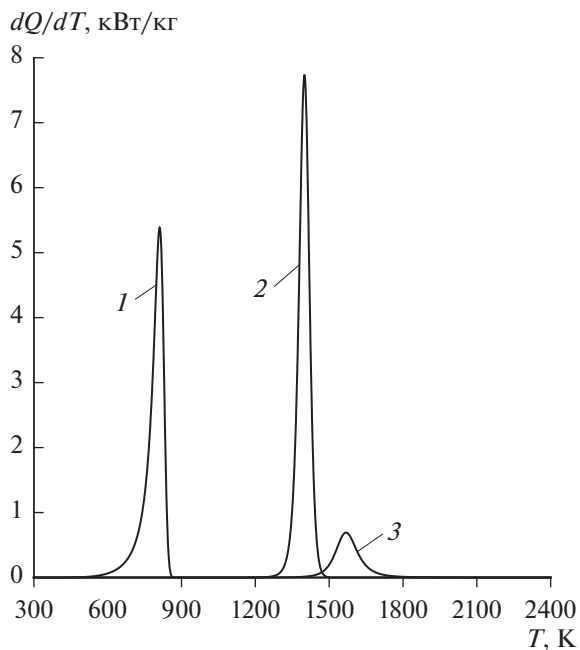


Рис. 4. Зависимость от температуры удельной мощности поглощения теплоты при пиролизе полимерной части ТЗМ (1), в ходе химической реакции между конденсированным углеродом и диоксидом углерода (2), конденсированным углеродом и оксидом цинка (3).

Можно видеть, что результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

**Таблица 3.** Основные параметры процесса термического разложения полимерной части ВЭ на основе этиленпропиленового каучука и фенолформальдегидной смолы с порошковыми наполнителями технического углерода и оксида цинка (первой стадии пиролиза)

Параметры		Значения параметров при скорости нагрева, К/с			
		0.17	0.42	0.83	3.2
Пиковая температура, °С	расчет	460	480	500	520
	эксперимент	466	498	507	520
Конечная температура, °С	расчет	500	510	515	520
	эксперимент	500	520	520	530
Тепловой эффект, кДж/кг	расчет	356	356	356	356
	эксперимент	260	357	362	–

**Таблица 4.** Основные параметры вторичной химической реакции между конденсированным углеродом, образующимся на первой стадии процесса пиролиза ВЭ, и диоксидом углерода (второй стадии пиролиза ВЭ)

Параметры		Значения параметров при скорости нагрева, К/с			
		0.17	0.42	0.83	3.2
Пиковая температура, °С	расчет	950	970	1050	1050
	эксперимент	950	960	1014–1100	–
Конечная температура, °С	расчет	1100	1150	1200	1200
	эксперимент	1080	1170	1200	–
Тепловой эффект, кДж/кг	расчет	1690	799	430	430
	эксперимент	1697	790	414	–

**Таблица 5.** Основные параметры вторичной химической реакции между конденсированным углеродом и оксидом цинка (третьей стадии пиролиза ВЭ)

Параметры		Значения параметров при скорости нагрева, К/с			
		0.17	0.42	0.83	3.2
Пиковая температура, °С	расчет	1210	1250	1275	1275
	эксперимент	1208	1249	1268	–
Конечная температура, °С	расчет	1275	1300	1330	1330
	эксперимент	1300	1300	1320	–
Тепловой эффект, кДж/кг	расчет	1530	253	84	84
	эксперимент	1562	245	81	–

Важно также отметить, что с увеличением скорости нагрева уменьшается интенсивность вторичных реакций конденсированного углерода, образующегося на первой стадии процесса, с оксидом углерода и оксидом цинка. При этом уменьшается и доля прореагировавшего углерода и оксида цинка.

С увеличением скорости нагрева кривые потери массы реагентов практически перестают зависеть от скорости нагрева. Следовательно, при практических расчетах деструкции теплозащиты, когда скорости роста температуры материала составляют сотни градусов в секунду, можно с до-

статочной точностью пренебречь зависимостью кинетики и энергетики пиролиза от скорости нагрева и использовать при расчетах параметры, полученные экспериментально при скорости нагрева около 1 К/с.

Разработанная авторами дифференциальная математическая модель кинетики и энергетики процесса пиролиза совместно с моделью высокотемпературных теплофизических характеристик высоконаполненных эластомеров [10] была использована при расчетах термической деструкции резиноподобных теплозащитных материалов в условиях камеры сгорания современных энер-



гетических установок, работающих при высоких температурах. Результаты также могут быть применены для аналогичных расчетов теплозащиты под слоем конденсированной фазы с учетом результатов работы [21].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы закономерности кинетики и энергетики процесса пиролиза теплозащиты из высоконаполненных эластомеров, содержащие новую информацию, которая не только характеризует индивидуальный материал, но и служит основой для построения и развития моделей целого класса теплозащитных материалов. Удовлетворительное согласие результатов теоретического моделирования и опытных данных подтверждает справедливость принципов и гипотез, использованных при построении описанных в данной работе моделей. Установленная связь математической модели кинетики пиролиза с разработанной ранее математической моделью высокотемпературных теплофизических характеристик резиноподобных теплозащитных материалов позволяет учесть в явной форме влияние изменения состава материала в процессе нагрева до высоких температур и скорости нагрева на теплофизические характеристики деструктурирующей теплозащиты. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности разрабатываемого подхода для описания поведения теплозащиты в условиях интенсивного теплового воздействия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 660 с.
2. Bhuvaneshwari C.M., Sureshkumar M.S., Kakade S.D., Gupta M. Ethylene-propylene Diene Rubber as a Futuristic Elastomer for Insulation of Solid Rocket Motors // Defence Sci. J. 2006. V. 56. № 3. P. 309.
3. Ahmed A.F., Hoa S.V. Thermal Insulation by Heat Resistant Polymers for Solid Rocket Motor Insulation // J. Compos. Mater. 2012. V. 46. № 13. P. 1544.
4. Singh Sangita, Guchhait P.K., Singha N.K., Chaki T.K. EPDM Nanocomposites using Polyimide as Ablator: Morphology and Thermophysical Properties // Amer. J. Macromol. Sci. 2014. V. 1. № 1. P. 1.
5. Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Новопольцева О.М., Руденко К.Ю., Мотченко А.Ю. Теплозащитный материал. Патент RU 2637932. 2017. Бюл. № 34.
6. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. 392 с.
7. Панкратов Б.М., Полежаев Ю.В., Рудько А.К. Взаимодействие материалов с газовыми потоками. М.: Машиностроение, 1976. 224 с.
8. Страхов В.Л., Кузьмин И.А. Математическое моделирование физико-химических свойств внутренней теплозащиты // Механика и процессы управления. Т. 1. Матер. XXXIV Всерос. симп. по механике и процессам управления. М.: РАН, 2014. С. 87.
9. Страхов В.Л., Кульков А.А., Кузьмин И.А. Система компьютерного моделирования работы внутренней теплозащиты // Новые технологии. Т. 1. Матер. XII Всерос. конф., посвященной 70-летию Победы. М.: РАН, 2015. С. 3.
10. Страхов В.Л., Атаманов Ю.М., Кузьмин И.А., Бакулин В.Н. Математическое моделирование высокотемпературных теплофизических характеристик резиноподобных теплозащитных материалов // ТВТ. 2017. Т. 55. № 4. С. 528.
11. Страхов В.Л., Кузьмин И.А., Бакулин В.Н. Комплексное математическое моделирование теплозащиты из высоконаполненных эластомеров // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 278.
12. Шленский О.Ф. Высокоскоростной пиролиз бутадиенового каучука // ТВТ. 2008. Т. 46. № 3. С. 468.
13. Vyazovkin S., Linert W. False Isokinetic Relationships Found in the Nonisothermal Decomposition of Solids // Chem. Phys. 1995. V. 193. P. 109.
14. Khawam A., Flanagan D.R. Solid-state Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 17315.
15. Шленский О.Ф. Горение и взрыв материалов. Новые аспекты. 3-е изд., перераб. М.: Инновационное машиностроение, 2015. 232 с.
16. Термический и окислительный пиролиз топлив и высокополимерных материалов / Под ред. Фарберова И.Л., Богданова И.Ф. М.: Наука, 1966. 215 с.
17. Гаращенко А.Н., Страхов В.Л., Каблов В.Ф., Кочетков В.Г. Определение параметров вспучивания-усадки теплозащиты с учетом влияния давления // Вопр. оборон. техники. Сер. 15. 2017. Вып. 2(185). С. 18.
18. David R., Lide. Handbook of Chemistry and Physics. 85th ed. (V. 85). CRC Press. 2004.
19. Гурвич Л.В., Хачкурузов Г.А., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд.: В 4-х т. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2. 915 с.
20. Алифанов О.М., Артюхин Е.А., Румянцев С.В. Экстремальные методы решения некорректных задач и их приложения к обратным задачам теплообмена. М.: Наука; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. 288 с.
21. Миронов В.В., Толкач М.А. Термическая деструкция резиноподобных теплозащитных материалов под слоем конденсированной фазы // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 269.