

УДК 629.7.036+621.45.038

СОСТАВ И СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ РЕЗИНОПОДОБНОЙ ТЕПЛОЗАЩИТЫ

© 2021 г. В. В. Миронов¹, *, М. А. Толкач¹

¹ГНЦ РФ – ФГУП “Исследовательский центр им. М.В. Келдыша” (Центр Келдыша), Москва, Россия

*E-mail: kerc@elnet.msk.ru

Поступила в редакцию 05.07.2019 г.

После доработки 03.03.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

Состав и свойства газообразных продуктов деструкции теплозащитных материалов являются важной характеристикой тепловой защиты высокотемпературных установок, в частности ракетных двигателей на твердом топливе. На основании анализа известных экспериментальных данных по составу продуктов пиролиза полимеров, полученных экспериментальных результатов для характерного теплозащитного резиноподобного материала и проведенных расчетных оценок с использованием известных программ термодинамического расчета определены характерные особенности качественного и количественного составов газообразных продуктов термодеструкции резиноподобной тепловой защиты.

DOI: 10.31857/S004036442105015X

ВВЕДЕНИЕ

Резиноподобные материалы (РПМ) широко используются в качестве внутренней тепловой защиты камер сгорания ракетных двигателей на твердом топливе (РДТТ) [1–3]. Из практики создания таких установок можно выделить два класса задач, при решении которых возникает необходимость в информации о составе и свойствах газообразных продуктов деструкции (ГПД) теплозащитных материалов (ТЗМ).

Первый класс задач – это задачи по определению теплового состояния (прогрева и разрушения) теплозащитного покрытия и силовой оболочки корпуса высокотемпературной установки. В данных задачах свойства ГПД используются при определении закономерностей фильтрации продуктов термической деструкции через прококсованный слой, а также при определении влияния вдува на процессы теплообмена, в том числе при наличии гомо- и гетерогенных реакций активных компонент из продуктов сгорания с газообразными продуктами деструкции и твердым коксовым остатком. Только в результате фильтрации и прогрева ГПД через пористый коксовый слой глубина термического разложения (деструкции) материала заметно снижается (на 10–12%) [4].

Ко второму классу относятся задачи, связанные с определением внутрибаллистических характеристик РДТТ в режиме глубокого спада давления, т.е. после полного выгорания твердого топлива [5]. В этом случае по мере спада давления и температуры характеристики рабочего тела (смеси газов в

камере сгорания РДТТ) все в большей степени определяются составом и свойствами ГПД теплозащитного покрытия. Для более точного прогнозирования тяги двигателя в указанный период необходимо по возможности более точно знать изменения характеристик смеси газов в камере сгорания, а следовательно, и изменение состава и свойств газообразных продуктов деструкции теплозащитных покрытий в зависимости от давления и температуры.

РПМ являются многокомпонентной системой, основу которой составляет каучук, определяющий свойства материала. Кроме того, ТЗМ содержит активные и неактивные наполнители, представляющие собой природные или синтетические неорганические соединения разных классов, технический углерод (сажу). В качестве мягчителей и пластификаторов используются продукты переработки нефтяной, лесотехнической и ряда других отраслей промышленности. Для защиты каучука от старения применяются антиоксиданты (производные фенолов и ароматических аминов). В качестве вулканизирующих агентов используются сера, полисульфидные ускорители, органические перекиси, хиноны и их производные, окислы некоторых металлов, природные и синтетические смолы. В состав резиноподобных ТЗМ (их смесей) могут входить также компоненты специального назначения (например, порообразующие вещества, вещества, снижающие активность ускорителей в подготовительных процессах, красители и т.п.). Ясно, что анализ таких сложных систем и особенно продуктов их термического разложения весьма сло-

жен и трудоемок, требует применения различных методов — как химических, так и физических.

Целью данной работы являются обобщение расчетных и экспериментальных данных о составе и свойствах газообразных продуктов деструкции РПМ и изучение способов использования известных расчетных методик для их определения.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ РЕЗИНОПОДОБНЫХ ТЗМ

Описание химических и физических методов анализа каучука и других компонент резиновой смеси можно найти в известных работах [6–13].

Анализ продуктов термической деструкции производится химическими и физико-химическими методами. Анализ газов, выделяемых при термодеструкции резиноподобных ТЗМ, требует применения различных приборов, начиная от простейшего датчика теплопроводности газа до масс-спектрометра высокой степени разрешения. Анализ выделяемых газов может проводиться непрерывно или периодически. Для непрерывной регистрации данных используются масс-спектрометры. Ступенчатый анализ осуществляется с помощью газовых хроматографов. Критерием выбора метода анализа являются продолжительность анализа, избирательность, чувствительность и точность. Под чувствительностью анализа обычно понимается наименьшее количество вещества, которое еще может быть надежно обнаружено.

Наибольшей чувствительностью обладает масс-спектрометрия [7]. Примерно тот же порядок чувствительности имеет пиролизическая газовая хроматография [11] (для анализа требуется 0.1–0.3 мг образца). При анализе продуктов пиролиза методом инфракрасной (ИК) спектроскопии требуется уже 50–200 мг. Использование ИК-спектроскопии при анализе продуктов пиролиза возможно благодаря избирательному поглощению продуктами деструкции определенных участков ИК-спектра [9]. Для анализа используются жидкие или газообразные продукты пиролиза при температурах 823–923 К. Пиролиз целесообразно проводить в вакууме, поскольку при высоких температурах неизбежны реакции окисления, особенно для ненасыщенных полимеров. При анализе смеси углеводородов удовлетворительным считается анализ со средней погрешностью 0.6–1%.

Важным дополнением к ИК-спектроскопии может служить метод пиролизической газовой хроматографии. Это универсальный метод, позволяющий проводить количественный и качественный анализ составных частей многокомпонентных систем [11]. Он может быть применен для фракционирования. В этом случае наиболее приемлем хроматограф с пламенно-ионизационным детек-

тором с программированным режимом нагрева, поскольку он позволяет лучше разделить высококипящие и легколетучие продукты и сокращает продолжительность анализа [6, 12].

Проблема определения состава пиролизных газов на разных стадиях разложения ТЗМ непосредственно связана с наиболее трудной задачей определения параметров кинетики разложения теплозащитных материалов на основе полимеров. Это обусловлено тем, что механизмы процессов разложения очень сложны и могут зависеть от температурного диапазона. Кроме этого, химические реакции, протекающие при термодеструкции ТЗМ, чувствительны к изменению внешних условий и зависят от степени разложения образца.

АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЫХ ДАННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Наиболее обширные данные по составу и свойствам продуктов пиролиза полимеров приведены в известной монографии Мадорского [13]. Кратко остановимся на данных по продуктам пиролиза полимеров, которые могут быть использованы при анализе результатов исследований состава и свойств продуктов разложения РПМ. Наиболее широко используются РПМ на основе этиленпропиленового каучука, этиленпропилендиенового каучука и на основе бутадиен-нитрильного каучука [14–17]. Отсюда следует, что представляющими интерес при определении и анализе состава газообразных продуктов деструкции резиноподобных ТЗМ являются данные по составу продуктов пиролиза следующих полимеров: полиэтилена ($[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$), полипропилена ($[\text{C}_3\text{H}_6]_n$), полипропиленоксида ($[-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-]_n$), полиэтиленоксида ($[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n$), бутадиенстирольного каучука ($[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n-[-\text{CH}_2-\text{CR}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_m$), бутадиеннитрильного каучука ($[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n-[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_m$), полибутадиена ($[\text{C}_4\text{H}_6]_n$), фенольной смолы.

Далее используются обозначения, идентичные принятым в монографии [13]: $V_{\text{пир}}$ — продукты летучие при температуре пиролиза, но нелетучие при комнатной температуре; V_{25} — продукты летучие при комнатной температуре и нелетучие при -190°C ; V_{-190} — газообразные продукты, не конденсирующиеся при температуре жидкого азота.

Содержащиеся в [13] данные по выходу фракций $V_{\text{пир}}$ и V_{25} в зависимости от температуры пиролиза для представляющих интерес полимеров обобщены и представлены на рис. 1, 2. В интервале температур от 600 до 1500 К ГПД практически полностью состоят из фракций $V_{\text{пир}}$ и V_{25} . Используя экстраполирование по верхней границе содержания фрак-

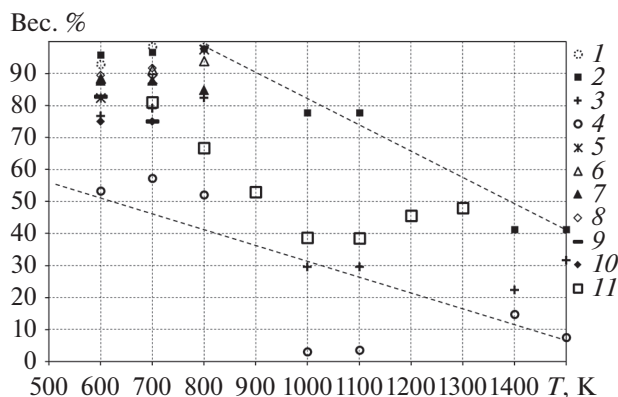


Рис. 1. Выход фракции $V_{\text{пир}}$ при пиролизе полимеров (в вес. % от общего количества газообразных): 1 – полиэтилен (C_2H_4) $_n$; 2 – $(\text{CH}_2)_n$ полиметилен (неразветвленный полиэтилен); 3 – полипропилен (C_3H_6) $_n$; 4 – полиизобутилен (C_4H_8) $_n$; 5 – полибутадиен (C_4H_6) $_n$; 6 – бутадиенстирольный каучук (75% бутадиена, 25% стирола); 7 – бутадиеннитрильный каучук (70% бутадиена, 30% акрилонитрила); 8 – полиэтиленоксид ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) $_n$; 9 – полипропиленоксид ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) $_n$; 10 – фенольная смола; 11 – резиноподобный материал, по данным экспериментальных исследований.

ции $V_{\text{пир}}$ в ГПД (рис. 1), можно сделать предварительный вывод о том, что при температурах выше 1900–2100 К продукты пиролиза практически полностью будут состоять из фракций V_{25} и V_{-190} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГПД РЕЗИНОПОДОБНОГО ТЗМ

Экспериментальные данные по составу газообразных продуктов деструкции резиноподобных ТЗМ, используемых в высокотемпературных установках в качестве тепловой защиты, в литературе практически отсутствуют. ГНЦ “Центр Келдыша”, совместно с Московским институтом теплотехники выполнены экспериментальные исследования ГПД одного из резиноподобных теплозащитных материалов (РПМ) на основе этиленпропиленового каучука. Данный РПМ близок по составу и свойствам (теплофизическим характеристикам) к известному ТЗМ Р-998 [15–17]. Использовалась экспериментальная установка, близкая по устройству и функциональным возможностям к описанной в [13] для изотермических исследований при высоких температурах. Образец исследуемого материала сбрасывается в реактор при достижении в нем нужной температуры. Нагрев образца происходил в изотермических условиях. В эксперименте измерялся объем выделившегося газа. После прекращения газовой выделения проводился анализ состава, а также измерялись массовые доли твердой (остаток), жидкой (конденсат) и газовой фаз. Анализ состава газа выполнялся на хроматографе ЛХМ-8Д, на котором возможен анализ смеси органического и

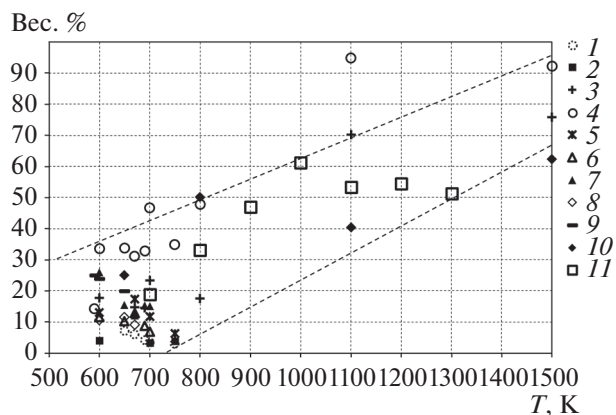


Рис. 2. Выход фракции V_{25} при пиролизе полимеров (в вес. % от общего количества газообразных): 1–11 – см. рис. 1.

неорганического происхождения с температурой кипения компонентов до 350°C. Полученные данные по составу пиролизного газа для РПМ приведены в табл. 1.

В табл. 1 приняты следующие обозначения: $M_{\text{гпд}}$ – молекулярная масса ГПД (смеси газов), г/моль; g_g – массовая доля газообразных продуктов деструкции (сумма фракций V_{25} , V_{-190}); g_f – массовая доля жидких составляющих в продуктах пиролиза (жидкая фаза $V_{\text{пир}}$); g_k – массовая доля остатка в виде твердой фазы.

Относительная предельная погрешность определения мольных концентраций продуктов деструкции не превышает 2%. Нижние концентрационные пределы анализатора состава ГПД на хроматографе ЛХМ-8Д – 10^{-12} г/мл.

Как следует из представленных в табл. 1 данных, при температуре 1300 К основными компонентами газовых продуктов деструкции исследуемого РПМ являются CH_4 (метан) и C_2H_4 (этилен). Суммарная массовая доля этих продуктов составляет (пересчет согласно [4]) $47.8\%(\text{CH}_4) + 27.8\%(\text{C}_2\text{H}_4) \approx 75\%$. Отметим, что массовая доля остатка в виде твердой фазы g_k удовлетворительно согласуется со значением (0.25–0.30), полученным при термогравиметрических исследованиях РПМ на дериватографе Ф. Паулика, Я. Паулика и Л. Эрдеи (Венгрия).

По мере повышения температуры молекулярная масса газовой смеси (табл. 1) уменьшается с ~38 до ~12 г/моль, что обусловлено переходом тяжелых углеводородов в более легкие. Из полученных данных следует, что в составе отобранных газов содержится незначительная массовая доля газов CO и H_2 , а смесь состоит практически из химически активных углеводородов.

Следует отметить, что при давлении примерно 101 300 Па (760 мм рт. ст.) и температуре ~300 К пары C_5H_{10} , C_6H_{12} , C_7H_{14} , C_8H_{16} , C_9H_{18} , $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$

Таблица 1. Состав ГПД РПМ (в мол. долях)

Компоненты*	Температура пиролиза, К						
	700	800	900	1000	1100	1200	1300
H ₂ , 2.01	0.02	0.06	0.06	0.07	0.20	0.21	0.46
CO, 28.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
CO ₂ , 44.01	—	0.02	0.03	0.01	—	—	—
CH ₄ , 16.04	0.06	0.14	0.23	0.241	0.451	0.37	0.36
C ₂ H ₄ , 28.05	0.17	0.20	0.08	0.274	0.234	0.356	0.12
C ₂ H ₆ , 30.07	0.16	0.14	0.45	0.091	0.052	0.03	0.03
C ₃ H ₆ , 42.08	0.24	0.22	0.08	0.212	0.041	0.02	0.015
C ₃ H ₈ , 44.09	0.14	0.079	0.014	0.015	0.002	—	0.005
C ₄ H ₆ , 54.09	0.01	0.014	0.008	0.031	0.004	0.004	—
C ₄ H ₈ , 56.11	0.11	0.079	0.032	0.042	0.006	—	—
C ₄ H ₁₀ , 58.12	0.06	0.030	0.003	0.004	—	—	—
C ₅ H ₁₂ , 72.14	0.01	0.008	0.003	—	—	—	—
Сумма	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Массовые доли ГПД							
$M_{\text{гпд}}$	37.79	33.27	27.47	28.98	18.38	18.56	12.065
g_f	0.683	0.489	0.392	0.298	0.361	0.346	0.353
g_g	0.159	0.243	0.348	0.472	0.412	0.414	0.371
g_k	0.158	0.268	0.260	0.230	0.227	0.240	0.276
Сумма	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

* Числа — молекулярная масса компонента.

Таблица 2. Выход фракции $V_{\text{пир}}$ и сумма фракций $V_{25} + V_{-190}$ при пиролизе РПМ (в мас. % от общего количества летучих продуктов)

Характеристика	Температура, К						
	700	800	900	1000	1100	1200	1300
g_f	0.683	0.489	0.392	0.298	0.361	0.346	0.353
g_g	0.159	0.243	0.348	0.472	0.412	0.414	0.371
$g_{\Sigma} = g_f + g_g$	0.842	0.732	0.740	0.770	0.773	0.760	0.724
$(g_f/g_{\Sigma}) \times 100, \%$	81.1	66.8	53.0	38.7	38.6	45.5	48.8
$(g_g/g_{\Sigma}) \times 100, \%$	18.9	33.2	47.0	61.3	53.3	54.5	51.2

и т.д. являются насыщенными [18]. На это указывают и данные, полученные при анализе ГПД РПМ: в составе пиролизных газов перечисленные углеводороды практически отсутствуют. Видимо, они сконденсировались в жидкую фазу продуктов пиролиза (т.е. входят в $V_{\text{пир}}$).

В табл. 2 приведены значения массовых долей (в мас. %) фракций $V_{\text{пир}}$ и сумма фракций V_{25} и V_{-190} для РПМ, полученные пересчетом данных табл. 1.

Изменение доли фракций $V_{\text{пир}}$ и $V_{25} + V_{-190}$ для РПМ с ростом температуры пиролиза (рис. 1, 2) аналогично изменению доли фракций для других полимеров из [13] (данные лежат в области некоторой общей последовательности, ограниченной на рисунках пунктирными линиями-границами). Экстраполируя полученные результаты для зависимости доли фракции $V_{\text{пир}}$ от температуры, получим, что при температурах 1600–1900 К летучие продукты РПМ полностью будут состоять из фракций V_{25} , V_{-190} .

Отметим, что обнаружить в литературе другие экспериментальные данные по составу и свойствам ГПД теплозащитных материалов, близких по составу к РПМ, не удалось. Лишь в работе [5] при расчете тяги РДТТ в режиме глубокого спада давления без указания характеристик теплозащитного материала авторы приводят для ГПД данного материала показатель адиабаты $\kappa = 1.3$ и средний молекулярный вес газа $M = 50$.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА СОСТАВА И СВОЙСТВ ГПД

Расчетные методики, учитывающие все перечисленные в [19] особенности структуры полимеров, которые оказывают влияние на состав и свойства газообразных продуктов деструкции/пиролиза ТЗМ на их основе, в настоящее время отсутствуют. Широко известны и используются лишь методики, предназначенные для определения характеристик фазового и химического равновесия, а также химического состава произвольных систем: автоматизированная система термодинамических расчетов “Астра” [20] и пакет прикладных программ “Плазма” [21]. Эти методики и программы используются в том числе и для расчета равновесного состава газов пиролиза полимерных материалов (см., например, [22]).

Автоматизированная система термодинамических расчетов “Астра-3” предназначена для расчета параметров равновесия многокомпонентных гетерогенных высокотемпературных термодинамических систем.

Пакет прикладных программ “Плазма” [21] предназначен для расчета состава и свойств равновесной низкотемпературной (менее 2000 К) гетерогенной плазмы. Состав и свойства равновесной плазмы определяются в приближении идеального газа.

Для обеспечения возможности сопоставления с результатами экспериментальных исследований (табл. 1) расчеты (с использованием вышеупомянутых программ) состава и свойств ГПД РПМ были выполнены для пиролиза в диапазоне температур 400–1500 К при давлении 0.1 МПа (1 атм.). В качестве основных исходных данных использовались

поэлементный состав РПМ, задаваемый условной формулой (в моль/кг), а также давление P и энтальпия I образования (при использовании “Плазмы”) или давления P и температуры T (при использовании “Астры”).

При расчетах с использованием программы “Астра-3” полагалось, что двуокись кремния и окись цинка во внутренних фазовых и химических превращениях замкнутой термодинамической системы не участвуют, т.е. остаются в виде твердого остатка (допущение: $[\text{SiO}_2] = 0$, $[\text{ZnO}] = 0$). Возможность такого допущения подтверждается экспериментальными данными пиролиза образцов РПМ: 1) твердый порошкообразный остаток состоит из двуокси кремния – белой сажи; 2) компоненты Si и Zn в составе газообразных продуктов пиролиза не обнаружены (см. табл. 1). При проведении расчетов в рамках указанных предположений условная формула (табл. 3) пересчитывалась через исключение (полное) кремния и цинка и связанного с ними кислорода. Новый поэлементный состав определялся новой условной формулой, для которой и проводились термодинамические расчеты (по вариантам 1–3).

В табл. 3 приведены пояснения к выполненным пяти вариантам расчетов.

Дополнительные условия, определяющие варианты расчетов:

1. $K_C = 0$ – данное условие соответствует отсутствию образования конденсированного углерода, т.е. полагается, что углерод может быть в продуктах пиролиза лишь в связанном с другими элементами состоянии (углеводороды, CO, CO₂ и т.п.). Возможность данного предположения обосновывается экспериментальными данными по составу продуктов пиролиза РПМ (см. табл. 1) и других полимеров в [13]: при температурах до 1500 К атомарного углерода в газообразных продуктах не обнаруживается.

2. $[\text{H}_2] = 0$ – условие соответствует отсутствию образования молекулярного водорода в процессе химических преобразований термодинамической системы. Расчеты с таким условием выполнялись в связи с тем, что при его отсутствии термодина-

Таблица 3. Описание вариантов расчетов

Номер варианта	Условия расчета	Программа расчета	Условная формула РПМ
1	Без ограничений	“Астра-3” [20]	$C_{54.2246}H_{218.341}O_{5.4943}$ $S_{1.1736}N_{0.2216}$
2	$K_C = 0$		
3	$K_C = 0, [\text{H}_2] = 0$		
4	Поэлементный состав РПМ согласно исходной условной формуле	“Плазма” [21]	$C_{50.3428}H_{98.8102}O_{9.6805}$ $S_{0.5309}N_{0.1003}Si_{3.3893}Zn_{0.4165}$ $I = -4.3447 \times 10^3 \text{ кДж/кг}$
5	Вариант 4 с условием $K_C = 0$		

Таблица 4. Зависимость массовой доли Z конденсированного углерода от температуры

T, K	1300	1200	1100	900	800	700	600	500
Z	0.5772	0.5711	0.5588	0.4296	0.2771	0.1370	0.0614	0.0346

мические расчеты (варианты 1 и 4 ниже, рис. 3а) дают значительный выход водорода, но это не соответствует экспериментальным данным при пиролизе РПМ (табл. 1) и полимеров в [13].

Отметим, что в случае расчетов по варианту 1, когда не использовалось условие $K_C = 0$, был получен достаточно высокий выход конденсированного углерода (табл. 4).

В расчетах работы [22] при разложении этиленпропиленового каучука получено еще более высокое значение массовой доли углерода в продуктах разложения: при температурах 500–1300 К содержание изменяется от 0.4 до ~0.85.

Для более глубокого анализа при сопоставлении результатов расчетов с экспериментальными данными были выполнены расчеты по вариантам 2–5.

Результаты расчетов в части содержания отдельных элементов в смеси ГПД РПМ представлены на рис. 3, 4.

На рисунках приведены результаты расчетов для всех вариантов (см. табл. 3) в случае, когда содержание контролируемого элемента было заметным. Результаты расчетов приводятся в мольных долях элемента от суммы летучих продуктов. На рисунках также отмечены экспериментальные данные согласно табл. 1 и результаты расчетов из [22].

Следует отметить следующую особенность, вытекающую из сравнения расчетов по программам “Астра-3” и “Плазма”: результаты расчетов по варианту 1 (“Астра-3”) и варианту 4 (“Плазма”) мольных долей H_2 и CH_4 в продуктах пиролиза практически совпадают (рис. 3а, 3б), а мольные доли CO и CO_2 в этих вариантах близки (рис. 3г, 3д).

Сопоставление полученных в процессе расчетов данных по составу летучих продуктов пиролиза ТЗМ с результатами экспериментальных исследований в табл. 1 показало их качественное согласование. Как и в экспериментах, в расчетах также ос-

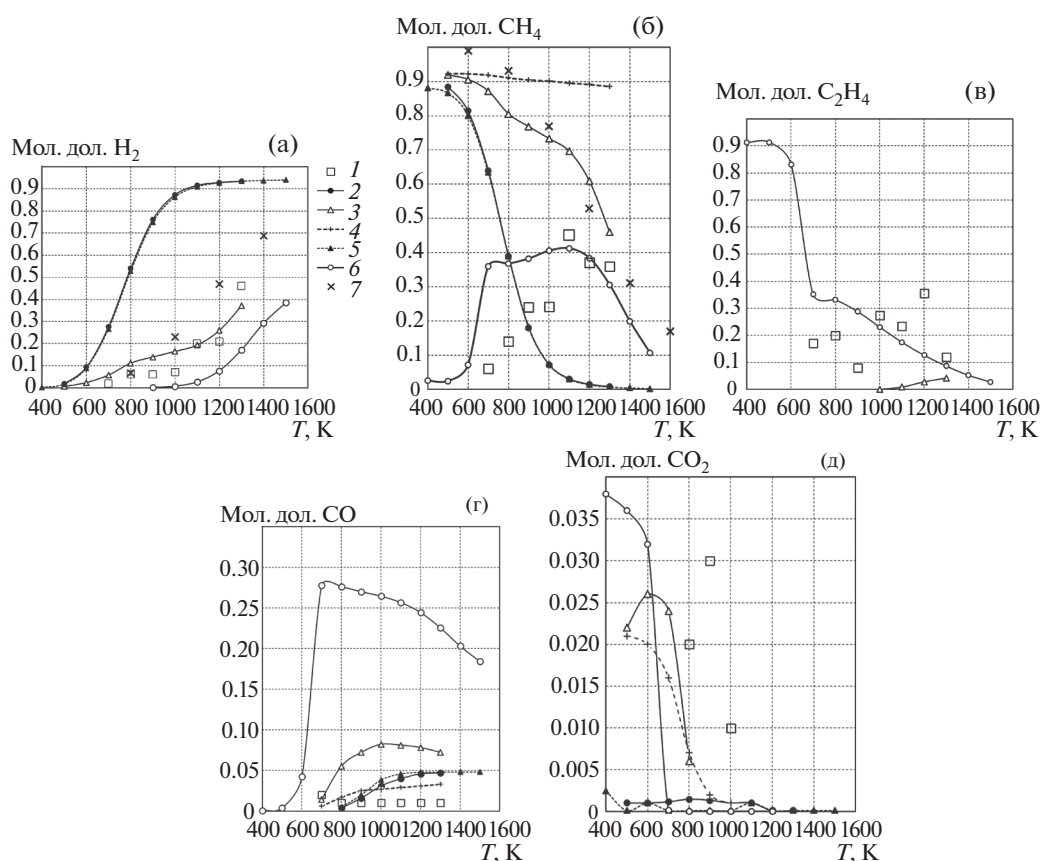


Рис. 3. Изменения мольных долей H_2 (а), CH_4 (б), C_2H_4 (в), CO (г), CO_2 (д) в ГПД РПМ в зависимости от температуры по различным данным: 1 – эксперимент, 2 – результаты расчета по варианту 1, 3 – варианту 2, 4 – 3, 5 – 4, 6 – 5, 7 – данные [22].

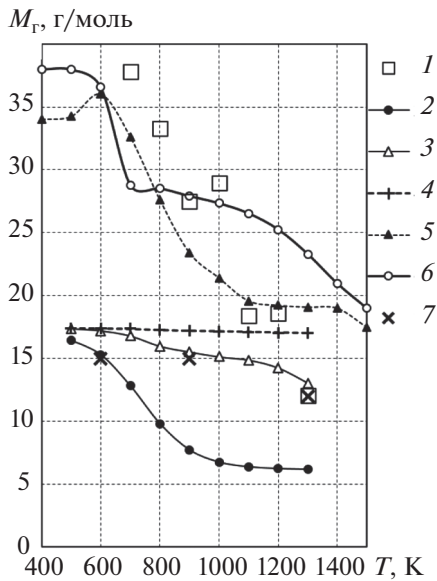


Рис. 4. Изменение молекулярной массы M_r ГПД РПМ: 1–7 – см. рис. 3.

новными компонентами продуктов деструкции ТЗМ являются CH_4 и C_2H_4 . В то же время, как это следует из данных рис. 3б, 3в, в количественном отношении расчетные и экспериментальные данные заметно отличаются. Для CH_4 можно отметить и качественное различие зависимостей от температуры: в расчетах с ростом температуры доля CH_4 падает, в эксперименте – растет (рис. 3б).

Существенно отличаются и данные по содержанию окиси углерода CO . Экспериментальные данные практически на порядок меньше, чем результаты термодинамических расчетов по всем вариантам (рис. 3г).

Двуокись углерода CO_2 в продуктах пиролиза присутствует (рис. 3д) согласно расчетам – в области температур до ~ 900 К, согласно экспериментальным данным – до температур ~ 1100 К. Количество CO_2 в продуктах пиролиза не превышает 0.04 мол. доли. Отмечается количественное согласование расчетных (по вариантам 2, 3 и 5) и экспериментальных данных, но максимум (в содержании CO_2) по экспериментальным данным достигается при температурах на 200–300 градусов выше, чем в расчетах.

Удовлетворительное согласование экспериментальных данных и расчетных в части молекулярной массы газообразных продуктов пиролиза (рис. 4) имеет место лишь для расчетных вариантов 4 и 5 (“Плазма”). При этом следует отметить, что молекулярная масса в эксперименте фактически определена не для всей суммы летучих продуктов пиролиза, а лишь для фракции V_{25} . Возможно, этим и объясняется различие.

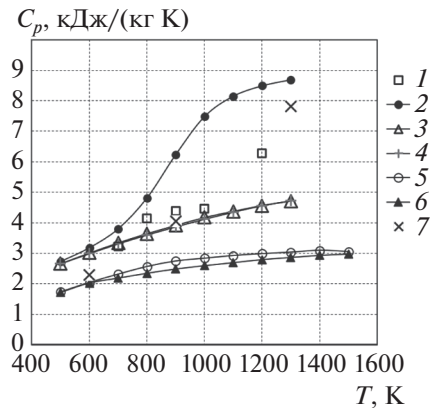


Рис. 5. Изменение теплоемкости газообразных продуктов пиролиза с ростом температуры: 1–7 – см. рис. 3.

Одной из важных характеристик пиролизных газов является их теплоемкость (используется при определении скорости прогрева и разрушения теплозащитного покрытия при решении соответствующей задачи теплопроводности) [1, 4]. На рис. 5 представлены теплоемкости (замороженные) газообразных продуктов деструкции, полученные для всех вариантов расчетов, а также рассчитанные согласно экспериментальному составу продуктов пиролиза (см. табл. 1). При расчетах в последнем случае использовались молярные теплоемкости углеводородов (и других компонентов) при разных температурах согласно справочникам [23, 24].

Теплоемкости, наиболее близкие к полученным для экспериментального состава продуктов пиролиза РПМ, имеют место при расчетах по вариантам 2, 3 (рис. 5). Экспериментальные значения теплоемкости ГПД РПМ удовлетворительно согласуются с расчетными для этиленпропиленового каучука [22].

Во всех вариантах расчетов 1–5 показатель адiabаты ГПД РПМ, лежащий в диапазоне 1.15–1.25, удовлетворительно согласуется с данными [5].

На сложность расчетного определения состава и свойств ГПД и неоднозначность получаемых результатов в части их теплофизических характеристик указывает также сравнение результатов настоящих расчетов с результатами расчетов, приведенными в работе [22]. Авторы [22] пользовались программным комплексом “Астра-4” для расчетов этиленпропиленового каучука, на основе которого был изготовлен и РПМ. Условная формула данного каучука в [22] взята в виде $\text{C}_{52}\text{H}_{104}$.

Результаты термодинамических расчетов [22] равновесного состава газов пиролиза этиленпропиленового каучука также приведены на рис. 3а, 3б и 4.

Отметим, что, согласно расчетам [22], ацетилен C_2H_2 в продуктах пиролиза этиленпропиленового каучука также присутствует.

нового каучука появляется при температурах выше 2500 К, а атомарный водород – при температурах выше 3000 К.

Для определения, какой из вариантов термодинамических расчетов и при какой базе исходных данных дает более достоверные результаты по составу и свойствам газообразных продуктов деструкции РПМ, требуются дальнейшие расчетные и экспериментальные исследования и их сопоставление не только при различных температурах, но и давлениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован состав газообразных продуктов пиролиза теплозащитного резиноподобного материала на основе этиленпропиленового каучука.

Из приведенных расчетных и экспериментальных данных следует, что в зоне пиролиза (при температурах до 1300 К) газообразные продукты термического разложения (фракция V_{25}) ТЗМ на основе этиленпропиленового каучука (РПМ) состоят в основном из газов H_2 , CH_4 , C_2H_4 . Содержание двуокиси углерода CO_2 в продуктах пиролиза РПМ не превышает 0.04 мол. доли. Окиси углерода в продуктах пиролиза РПМ содержится не более 0.05 мол. доли.

При термической деструкции РПМ в диапазоне температур 600–1600 К значительная часть (от 40 до 80 вес. %) образующихся летучих продуктов состоит из фракции $V_{пир}$ с высокой средней молекулярной массой (от 400 до 800 г/моль).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губертов А.М., Миронов В.В., Волкова Л.И. и др. Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твердого топлива / Под ред. Коротеева А.С. М.: Машиностроение, 2004. 512 с.
2. Миронов В.В., Толкач М.А. Термическая деструкция резиноподобных теплозащитных материалов под слоем конденсированной фазы // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 269.
3. Кошлаков В.В., Миронов В.В., Чумакин К.А., Толкач М.А. Экспериментальные исследования разбросов теплозащитных характеристик резиноподобной теплозащиты // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 266.
4. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита / Под ред. Лыкова А.В. М.: Энергия, 1976. 396 с.
5. Каванаух Д.Дж., Никольс К.К. Газовыделение и прогнозирование тяги после отсечки твердотопливного ракетного двигателя инерционной верхней ступени. Перев. № СГ-80077 // AIAA/SAE/ASME 16th Joint Propulsion Conf. Hartford, June 30–July 2, 1980. С. 1.
6. Мальшев А.И., Помогайло А.С. Анализ резин. М.: Химия, 1977.
7. Сулягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров. Уч. пособ. Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та, 2008. 130 с.
8. Методы анализа и контроля производства, применяемые в резиновой промышленности. М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 1967. 108 с.
9. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Техносфера, 2013. 696 с.
10. Пилюян Г.О., Вальяшихина Е.П. Термический анализ минералов. В кн.: Термоаналитические исследования в современной минералогии. М.: Наука, 1970.
11. Алексеева К.В. Пиролитическая газовая хроматография. М.: Химия, 1985. 256 с.
12. Логотов В.И. Детекторы для газовых хроматографов. Ч. 1. Выбор детектора, подготовка к работе и оценка состояния хроматографа по основным характеристикам детектора. Уч.-метод. пособ. Нижний Новгород: ННГУ, 2017. 52 с.
13. Мадорский С. Термическое разложение полимеров. Перев. с англ. М.: Мир, 1967.
14. Конструкции ракетных двигателей на твердом топливе / Под общ. ред. Лаврова Л.Н. М.: Машиностроение, 1993. 215 с.
15. Губертов А.М., Миронов В.В., Голлендер Р.Г. и др. Процессы в гибридных ракетных двигателях / Под ред. Коротеева А.С. М.: Наука, 2008. 405 с.
16. Полежаев Ю.В., Фролов Г.А. Тепловое разрушение материалов / Под ред. Скорохода В.В. Киев: Изд-во ИПМ НАНУ, 2005. 288 с.
17. Санин Ф.П., Кучма Л.Д., Джур Е.О., Санин А.Ф. Твердотопливные ракетные двигатели. Материалы и технологии. Днепропетровск: Изд-во Днепропетровск. ун-та, 1999. 318 с.
18. Караетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
19. Динзбург Б.Н., Барамбойм Н.К., Казаченко В.П. Влияние структуры полимера и параметров смешивания при модифицировании каучуков методом “совмещенного синтеза // Высокомолекулярные соединения. 1975. № 9. С. 2023.
20. Трусов Б.Г. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий // Инженерный вестник: электрон. науч.-техн. журн. 2012. № 8. 77-48211/483186.
21. Чернов Ю.Г., Сахаров Б.Б., Гуревич М.И., Веретенов В.Ю. Пакет прикладных программ “Плазма” (ППП “Плазма”): Крат. описание и инструкции. М.: ИАЭ, 1981. 56 с. <https://search.rsl.ru/ru/record/01001070152>
22. 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.
23. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
24. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. В 4-х т. / Под ред. Глушко В.П. и др. М.: Наука, 1978–1982.