

Рис. 3. Диаграмма $\pi(\tau)$ для двигателя внутреннего сгорания при $D_q = 8$ (1); 4 (2), 2 (3), 1 (4); 0,5 (5); 0,25 (6) (7 — холостой ход); $J_e = 2,7$, $\varphi_i = -0,314$ рад, $\pi_i = 1$, $\varepsilon_i = 0,25$, $\gamma = 1,35$.

функцией типа $f(n_2) = bn_2(1 - n_2)$ показывает, что усложнение зависимости $f(n_2)$ не приводит к принципиально новым результатам, но позволяет более точно аппроксимировать индикаторные диаграммы реального двигателя.

Таким образом, в рассмотренных примерах горения газа в системах с переменным объемом можно выделить два основных элементарных процесса: химический, характеризующийся скоростью горения и калорийностью смеси, и физический с характерным временем, зависящим от его природы. Нестационарное поведение системы определяется главным образом указанным отношением характерных времен. В области параметров с соизмеримыми характерными временами реализуется наиболее сильное изменение пространственных, временных и термодинамических характеристик процессов. При больших или малых отношениях времен происходит переход к предельным режимам горения — при постоянном объеме или давлении.

Поступила в редакцию 12/VII 1984,
после доработки — 29/I 1985

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Бабкин, Ю. Г. Кононенко. ФГВ, 1967, 3, 2.
2. В. С. Бабкин, В. И. Бабушок, Л. Г. Михайлова. ФГВ, 1979, 15, 6.
3. В. С. Бабкин, П. К. Сеначин, Т. В. Крахтинова. ФГВ, 1982, 18, 6.
4. И. И. Вибе. Новое о рабочем цикле двигателей. М.: Машиз, 1962.
5. М. О. Лернер. Регулирование процесса горения в двигателях с искровым зажиганием. М.: Наука, 1972.
6. G. A. Lavoie, J. V. Heywood, J. C. Keck. Comb. Sci. Techn., 1970, 1, 4.
7. М. Е. Серебряков. Внутренняя баллистика. М.: Оборонгиз, 1949.
8. В. Н. Вилунов, А. В. Губарев и др. Термогазодинамические основы внутренней баллистики ствольных систем. Пенза: ПВАИУ, 1974.
9. Л. Г. Лойцянский, А. И. Лурье. Курс теоретической механики. М.: ГИИТЛ, 1954.
10. В. С. Бабкин, В. И. Бабушок, П. К. Сеначин. Archivum combustions, 1982, 2, 3/4.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОВМЕСТНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Л. Ю. Артюх, А. Т. Лукьянов, С. Е. Нысанбаева

(Алма-Ата)

Получение полимерных материалов с заданными свойствами существенно зависит от структуры, которая формируется в материале при технологических процессах. Наличие кристаллических областей приводит к возрастанию механического модуля, при этом полимер сохраняет эластичные свойства из-за присутствия аморфного компонента. Механизм кристаллизации полимеров в основном тот же, что и низкомолекулярных веществ [1, 2]. В случае кристаллизации полимеров важна также степень переохлаждения расплава.

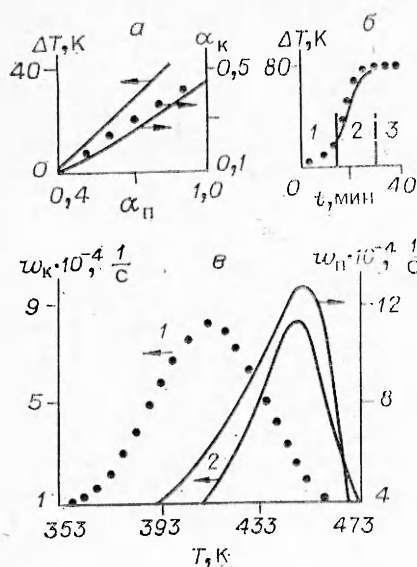


Рис. 1. Сопоставление результатов, полученных по модели (2) (кривые), с экспериментом (точки: а, б — [4], в — [1]).

При кристаллизации можно выделить две основные стадии: образование центров кристаллизации и рост кристаллов. В работе рассматривается только вторая.

Зависимость скорости роста кристаллов от температуры кристаллизации определяется выражением [1, 3]

$$G = G_0 \exp(-\Delta F/RT) \exp(-E_2/T^2 \Delta T). \quad (1)$$

Здесь ΔF — энергия активации переноса через границу фазы; E_2 — постоянная, характеризующая рост кристаллов; $\Delta T = T_m - T$ — переохлаждение; T_m — температура плавления; G_0 — предэкспонент.

Нередко процессы полимеризации мономера протекают параллельно с кристаллизацией полимера [4—7]. В работе [4] исследована кинетика обоих процессов для полимеризации ϵ -капролактама. Установлены линейные зависимости температуры полимеризации и степени кристаллизации от глубины превращения мономера (рис. 1, а). Кинетическая кривая повышения температуры при кристаллизации образующегося полиамида имеет характерные участки (рис. 1, б): медленное повышение температуры (1), высокая скорость изменения температуры (2) и завершение процесса кристаллизации (3).

Приведенные кинетические и термодинамические параметры, рассчитанные по экспериментальным данным обоих процессов [4, 6, 7], легли в основу кинетической модели полимеризации мономера для стадии роста полимерных кристаллов:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_{\pi}}{c\rho} W_{\pi} + \frac{Q_{\kappa}}{c\rho} W_{\kappa}, \quad \frac{d\alpha_{\pi}}{dt} = W_{\pi}, \quad \frac{d\alpha_{\kappa}}{dt} = \frac{G}{l} \equiv W_{\kappa}, \quad (2)$$

где Q_{π} и Q_{κ} — тепловые эффекты полимеризации и кристаллизации; c — теплоемкость; ρ — плотность; l — средний размер кристаллита. Скорость полимеризации определяется выражением

$$W_{\pi} = K_0 CaM \exp(-E_{\pi}/RT), \quad (3)$$

$\alpha_{\pi} = (M_0 - M)/M_0$ — степень превращения мономера; Ca и M — концентрация катализатора и мономера соответственно; E_{π} — энергия активации полимеризации. Скорость роста кристаллов W_{κ} рассчитывается по формуле (1) [3, 7], а

$$G_0 = BZ_1 T(\alpha_{\pi} - \alpha_{\kappa}), \quad \Delta F = C_1 T / (C + T - T_g). \quad (4)$$

Здесь T_g — температура стеклования; α_{κ} — степень кристаллизации (количество закристаллизованного полимера, отнесенного к исходной концентрации мономера); B, Z_1, C, C_1 — постоянные. Значение Z_1 определялось из экспериментальной скорости изменения температуры вследствие кристаллизации и уточнялось численным экспериментом. На рис. 1 показано сравнение экспериментальных данных с теоретической моделью (2) — (4).

Апробированная таким образом кинетическая модель (1) — (4) использовалась затем для расчета проточного реактора идеального смешения [8]. Уравнения модели реактора с сосредоточенными параметрами

ИМЕЮТ ВИД

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta}{d\tau} &= \frac{A_p - A}{1 - A} - H\Theta + \frac{\bar{Q}_n w_n + \bar{Q}_k w_k}{1 - A} \equiv P(\Theta, \alpha_n, \alpha_k), \\ \frac{d\alpha_n}{d\tau} &= -\alpha_n + w_n \equiv Q(\Theta, \alpha_n), \\ \frac{d\alpha_k}{d\tau} &= w_k \equiv R(\Theta, \alpha_n, \alpha_k). \end{aligned} \quad (5)$$

В тепловом балансе реактора учитывается изменение энергии в результате подвода исходных веществ и отвода реагирующей смеси, теплопередачи через стенки реактора и тепловых эффектов полимеризации и кристаллизации. Баланс массы мономера определяется его подачей и отводом из реактора и скоростью полимеризации. Здесь введены безразмерные переменные и параметры: $\Theta = (T - T_w)/(T_m - T_w)$; $\tau = tq/V$ — температура и время; $A = T_w/T_m$; $A_g = (T_g - C)/T_m$, $A_b = T_b/T_m$ — соответственно отношения температур стенки, стеклования и входа к температуре плавления полимера; $w_n = k_0(1 - \alpha_n) \exp\left(-\frac{E}{A + A_1\Theta}\right)$; $w_k = Z(\alpha_n - \alpha_k)(A + A_1\Theta) \exp\left(-\frac{E_1}{A - A_g - A_1\Theta}\right) \exp\left(-\frac{\bar{E}_2}{A_1(1 - \Theta)(A + A_1\Theta)^2}\right)$ — скорости полимеризации и кристаллизации соответственно; $k_0 = K_0 V C a / q$, $E = E_n / RT_m$, $E_1 = C_1 / RT_m$, $\bar{E}_2 = E_2 / T_m^3$, $\bar{Q}_n = Q_n M_0 / c_p T_m$, $\bar{Q}_k = Q_k M_0 / c_p T_m$, $Z = B Z_1 T_m V / q$ — кинетические константы; $H = (c_p q + hS) / c_p q$ — эффективный коэффициент теплоотдачи, учитывающий теплопередачу (h) с поверхности S и перенос тепла жидкостью ($c_p q$); $A_1 = 1 - A$.

Нелинейность системы (5) может привести к неустойчивости решений, т. е. возможны неустойчивые режимы работы реактора. Поэтому для получения наиболее полной картины процессов в реакторе необходим качественный анализ устойчивости возможных стационарных состояний задачи (5). Стационарные режимы динамической системы (5) определяются из условия равенства нулю ее правых частей

$$P(\Theta, \alpha_n, \alpha_k) = 0, \quad Q(\Theta, \alpha_n) = 0, \quad R(\Theta, \alpha_n, \alpha_k) = 0. \quad (6)$$

Из равенства (6) легко получить уравнение бифуркационной диаграммы относительно температуры на входе в реактор

$$A_b = A + H(1 - A)\Theta_S - \frac{\bar{Q}_n}{1 + \frac{k_0 \exp(-E/(A + A_1\Theta_S))}{1}}. \quad (7)$$

Бифуркационная кривая пересекается с прямой $A_b = \text{const}$ не более чем в трех точках, координаты которых и дают величины искомого положения равновесия Θ_S . Стационарные значения степени превращения определяются через стационарные температуры

$$\alpha_{nS} = \frac{1}{1 + \frac{k_0 \exp(-E/(A + A_1\Theta_S))}{1}}.$$

Границы неединственности положений равновесия можно найти из условий (6) и равенства $(A_b)_{\Theta_S} = 0$ [8]. Из последнего выражения следует

$$H_E = \frac{\bar{Q}_n E k_0 \exp\left(-\frac{E}{A + A_1\Theta_S}\right)}{(A + A_1\Theta_S)^2 \left[1 + k_0 \exp\left(-\frac{E}{A + A_1\Theta_S}\right)\right]^2}. \quad (8)$$

Таким образом, (7) и (8) представляют собой параметрические уравнения границ моностационарности на плоскости параметров A_b и H .

Окончательный вид полученных выражений вследствие их громоздкости не приводится.

При исследовании устойчивости стационарных решений системы (5) по Ляпунову получено одно из параметрических уравнений границы неустойчивости

$$H_y = \frac{\bar{Q}_n E k_0 \exp\left(\frac{E}{A + A_1 \Theta_S}\right)}{(A + A_1 \Theta_S)^2 \left[1 + k_0 \exp\left(-\frac{E}{A + A_1 \Theta_S}\right)\right]} - \left[1 + k_0 \exp\left(-\frac{E}{A + A_1 \Theta_S}\right)\right] + R'_{\alpha_K} \quad (9)$$

Подставляя (9) в (7), находим второе уравнение для определения области неустойчивости на плоскости параметров (A_B, H) , характеризующих температуру входа и теплоотдачу.

Для кинетики полимеризации ϵ -капролактама возможна лишь жесткая неустойчивость: неустойчиво положение равновесия типа «седло». Область, в которой неустойчивы «фокус» или «узел», для данной кинетики не выявлена. Границы седла и неустойчивости в этой задаче совпадают. На рис. 2, а показано разделение плоскости (A_B, H) на области, различающиеся числом стационарных состояний. Для параметров, значения которых попадают внутрь клина (область I), существуют три положения равновесия, среднее из которых неустойчиво. Области II и III соответствуют единственному состоянию равновесия: низко- или высокотемпературному.

Описанные выше результаты приближенно-аналитического линейного исследования подтвердились при численном решении задачи (5), которое находилось методом Рунге — Кутты с автоматическим выбором шага. На рис. 3, а приведены результаты численного интегрирования системы (5). Для точки I (рис. 2, а) получены неоднозначные решения: с различных начальных условий решение выходит на верхнее или нижнее стационарное состояние. Реализованы также положения равновесия, когда независимо от начальных условий устанавливается единственный стационарный режим.

Из полученных решений видно, что степень кристаллизации высока при достаточно большой глубине превращения (высокотемпературный режим).

Дальнейший анализ положений равновесия для модели (5) показал, что наличие неустойчивых единственных стационарных состояний типа «фокус» или «узел» возможно для режима работы реактора при подаче сильнонагретого мономера и интенсивном теплообмене через стенку реактора. На рис. 2, б показано разделение плоскости параметров (A_B, H) на области, различающиеся устойчивостью положений равновесия. Для точек области III (внутри клина) стационарный режим — единственный и неустойчивый (автоколебания), области IV и IVa (вне петли) соответствуют единственному устойчивому состоянию типа «узел»

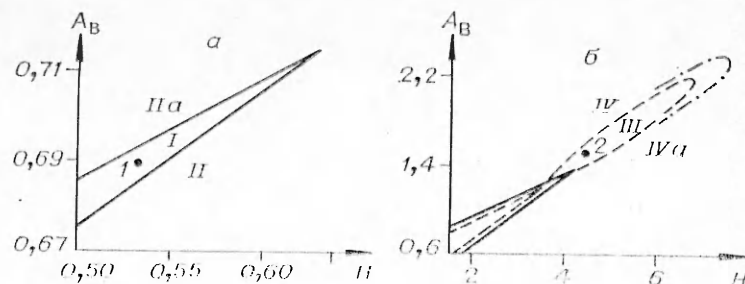


Рис. 2. Границы неединственности (а), $Q_n = 0,104$ и устойчивости (б), $Q_n = 0,7$, $A = 0,6$, $\ln k_0 = 21$, $E = 18,11776$.

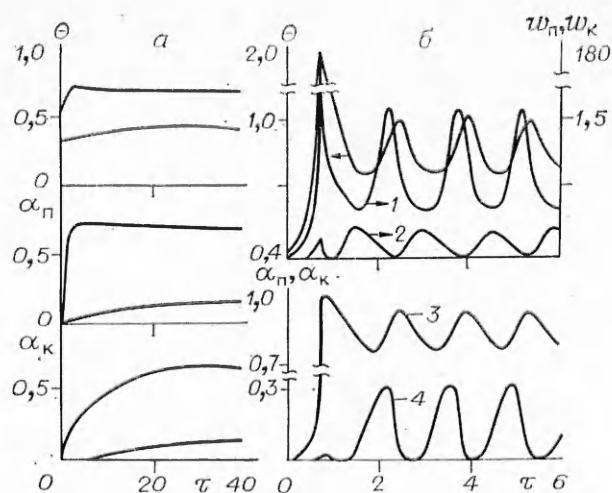


Рис. 3. Поведение со временем температуры и степеней превращения мономера и кристаллизации полимера.

1 — W_p ; 2 — W_k ; 3 — α_p ; 4 — α_k .

или «фокус». Шпиритной линией на рис. 2, б отмечена граница неединственности, а штрихпунктиром — область неустойчивости для полимеризации без учета кристаллизации. Можно сказать, что совместное протекание процессов полимеризации и кристаллизации сокращает область неустойчивости.

Период для автоколебательных решений задачи (5) определяется как в случае двух уравнений [9]

$$\tau_a = \frac{4\pi}{\sqrt{4(P'_\theta Q'_{\alpha_p} - P'_{\alpha_p} Q'_\theta) - (P'_\theta + Q'_{\alpha_p})^2}}. \quad (10)$$

Для состояния, отмеченного точкой 2 на рис. 2, б, $\tau_a = 1,2$. Численно при этих значениях параметров получены автоколебания (см. рис. 3, б), период которых $\sim 1,5$, т. е. по формуле (10) можно качественно предсказывать период возможных колебаний и для системы трех уравнений.

По рис. 3 можно судить о поведении степени превращения в неравновесном состоянии: в автоколебательном режиме средняя по времени $\alpha_p < 1$; для неединственных стационарных состояний в высокотемпературном режиме также $\alpha_p < 1$.

В работе рассмотрена достаточно простая модель реактора, использующая экспериментальные константы макрокинетики процесса полимеризации, сопровождающегося кристаллизацией. «Сосредоточенная» модель, учитывающая конечные скорости этих процессов, позволяет проследить явления, вызванные нелинейностью задачи: зависимость решения от начальных условий и степени кристаллизации от глубины превращения, автоколебания.

Поступила в редакцию 1/X 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Шарплз. Кристаллизация полимеров. М.: Мир, 1968.
2. Г. М. Бартепов, Ю. В. Зеленев. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983.
3. Д. В. Ван Кревелен. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
4. В. В. Горшак, Т. М. Фрунзе, С. П. Давтян и др. Высокомолекулярные соединения, 1979, А21, 9, 1960.
5. В. А. Вольперт, С. П. Давтян. Докл. АН СССР, 1983, 268, 1, 62.
6. O. Wichterle, J. Tomka, J. Sebenda. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1964, 29, 3, 610.

7. J. Tomika, J. Sebenda, O. Wichterle. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1966, 31, 11, 4311.
8. Б. В. Вольтер, И. Е. Сальников. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.

ИСПАРЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ СРЕДУ

В. И. Шевцов

(Черноголовка)

В настоящей работе приводится аналитическое решение задачи об испарении веществ, поверхность которых может быть покрыта проникаемой для паров пленкой, в окислительную среду. Получены формулы, описывающие процесс испарения, как в предельных случаях — диффузионный или кинетический режимы испарения, так и в промежуточных режимах испарения. Необходимость решения этой задачи продиктована прежде всего тем, что она органически сливается с задачами о воспламенении и косвенно касается горения легколетучих металлов, таких как магний, алюминий, бериллий и другие, а также капель органического горючего.

Обычно задачи о воспламенении и горении легколетучих металлов и капель горючего решаются с использованием диффузионной модели испарения. Считается достаточно обоснованным применение диффузионного режима к описанию испарения в окислительную среду, если выполнено условие его существования в инертной среде, т. е. число Кнудсена много меньше единицы ($Kn \ll 1$).

Как показано в [1], для относительно крупных (10 мкм) капель воды в воздухе ($Kn \approx 0,01$) скорость испарения, вычисленная по формуле Максвелла (диффузионный режим испарения), оказывается заметно завышенной, так как коэффициент испарения воды на два порядка меньше единицы. Таким образом, уже в случае инертной среды выполнение условия $Kn \ll 1$ недостаточно для существования диффузионного режима испарения.

Доказательства применимости и достаточности этого критерия к оценке режима испарения в окислительную среду в известной нам литературе не обсуждались, и не очевидно, что интенсификация диффузионного отвода паров за счет химической реакции не может сдвинуть границу существования диффузионного режима в сторону еще меньших значений числа Kn . Следует также иметь в виду, что большинство металлов в отличие от ранее исследованных капель жидкостей покрыто окисной пленкой, затрудняющей испарение. Наличие пленок, препятствующих испарению веществ, как показано в [1] для капель воды, покрытых органическими пленками, приводит к снижению давления паров у поверхности по сравнению с давлением насыщенных паров и требует введения поправки в величины скорости испарения, рассчитанные по формуле Максвелла.

Таким образом, в отличие от испарения вещества в инертную атмосферу с открытой поверхностью в задаче об испарении металлов в окислительную среду появляются два дополнительных условия, оба из которых могут повлиять на режим испарения.

Для выяснения влияния проникаемых пленок и химической реакции паров в среде на процесс испарения аналитически решена в квазистационарной постановке задача об испарении частицы металла, покрытой пористой окисной пленкой, в окислительную среду. Как следует из механизма испарения, общий поток паров вещества в среду равен разности потоков молекул от поверхности в пристеночный слой и из этого слоя к поверхности. Если условиться, что окисная пленка в β раз уменьшает