

УДК 536.46 : 532.2 + 541.12

**РЕЛАКСАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ГЕТЕРОГЕННОГО ЗАЖИГАНИЯ ПОЛИМЕРОВ
ПРИ РАДИАЦИОННО-КОНВЕКТИВНОМ ТЕПЛОБМЕНЕ**

Г. Н. Исаков, Р. А. Дехтярь
(Томск)

Вопрос о точности и применимости той или иной теории при описании и экспериментальной проверке процесса гетерогенного зажигания полимерных материалов неразрывно связан со способом задания критерия зажигания, позволяющего определять необходимые характеристики независимо от условий конкретно сформулированной математической задачи.

В настоящее время при реализации теоретических исследований с заданной степенью точности различают несколько критериев зажигания [1—11], позволяющих определять характерную температуру T_* , температуру T_z и время t_z зажигания при решении прямых задач, а также кинетические параметры гетерогенных реакций и нестационарные тепловые потоки на поверхности при решении обратных задач. Многие критерии носят эмпирический характер, поэтому их выбор сопряжен с необходимостью проведения большого количества трудоемких экспериментов [8, 9] или численных расчетов на ЭВМ [2, 4, 5, 10, 11]. Тем не менее произвол в выборе критериев зажигания не устраняется, что и приводит часто к значительным погрешностям в конечных результатах, в частности при определении времени зажигания.

Известно [12], что механо- и термохимическое разрушение полимеров представляет собой совокупность релаксационных переходов физической и химической природы из одного структурного состояния в другое. Эти переходы (например, структурное и механическое стеклование) характеризуются соответствующими временами релаксации и энергиями активации [12]. В области высоких температур разрушение лимитируется процессами химической релаксации [12] с разрывом соответствующих химических связей в макромолекуле полимера. К ним относятся термодеструкция, когда разрыв макромолекул протекает в объеме [12, 13], и различного рода гетерогенные реакции. В частности, релаксационным является и процесс гетерогенного окисления полимеров молекулярным кислородом при интенсивном внешнем теплоподводе, приводящем к гетерогенному зажиганию [1, 5, 6, 9, 10].

В связи с этим в данной работе проведен анализ гетерогенного зажигания полимеров при радиационно-конвективном теплообмене [9] с позиций релаксационных представлений [12—15] и с учетом известных подходов [5, 6, 8—10]. Предложена также методика определения T_* и критических условий зажигания, позволяющая производить внутреннюю корреляцию исходных данных и условий зажигания непосредственно из аналитического решения. Это устраняет произвол в выборе корреляционных функций и значительно повышает точность определяемых характеристик.

Анализ критериев зажигания

Многообразие математических подходов и аппроксимаций температурных профилей при нахождении приближенных аналитических решений в соответствующих теориях привело к появлению нескольких критериев зажигания [1—11]:

а) взрывной характер изменения температуры поверхности от времени t в момент t_3 , т. е. $dT_w/dt \rightarrow \infty$ при $t \rightarrow t_3$ [4, 8, 10];

б) превышение теплоприхода от гетерогенной реакции над теплоприходом от внешних источников нагрева [1, 2, 6, 7, 9] при некоторой характерной температуре T_* , которая определяется в процессе решения задачи;

в) достижение некоторой, наперед заданной температуры на кривой $T_w(t)$ (обычно применяется при анализе результатов численного счета [5, 8]);

г) вторая точка перегиба на кривой $T_w(t)$, наличие которой подтверждено экспериментами по зажиганию (воспламенению) конкретных материалов (полимеры, композиты, графит) в потоке газообразного окислителя [5, 9].

На рис. 1 приведена зависимость $T_w(t)$ при зажигании композиционного полимерного материала (КПМ) [9] в потоке кислорода с $T_e = 1190$ К и $\beta_x \approx 300$ с⁻¹ ($\beta_x = 1,5 U_e/r_w$ — газодинамический параметр [8, 9], U_e — скорость потока, r_w — радиус полусферического образца [8, 9]).

Критерии а, в, г обычно используются для нахождения T_3 и t_3 , а критерий б для определения T_* при решении обратной задачи по вычислению кинетических параметров гетерогенной реакции [6, 9]. Погрешности искомых величин естественным образом зависят от погрешностей входных данных и тех результатов экспериментов, которые используются в расчетах. При этом наибольший вклад в определяемые характеристики при решении как прямых, так и обратных задач вносит неточное задание температуры T_* в окрестности первой или второй точки перегиба на кривой $T_w(t)$ [6—10]. Например, при расчете T_* в окрестности первой точки перегиба используют температуру инертного прогрева T_n при $t = t_3$, которая в дальнейшем коррелируется с характеристиками изучаемого процесса и с параметрами теплообмена, но недостаточно строго (обычно эмпирическим путем на основе результатов расчета [2] или эксперимента [9]).

Более строгое обоснование выбора T_* проведем с позиций релаксационных представлений о процессах гетерогенного зажигания, исходя из аналогичных представлений о термодеструкции полимеров при высокоскоростном нагреве в потоке газа [13—15].

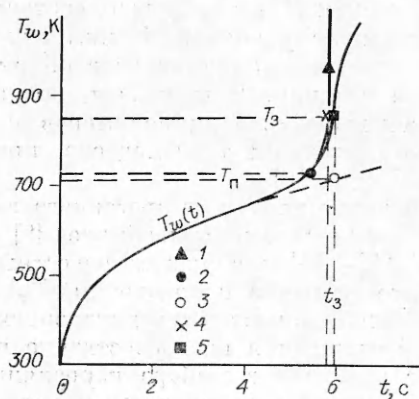


Рис. 1. Экспериментальная зависимость $T_w(t)$ при зажигании КПМ в потоке газообразного кислорода и способы определения T_* , T_3 и t_3 с использованием различных критериев.

1 — расчеты [4, 8, 10] по критерию а; 2 — расчеты [1, 2, 6]; 3 — эксперимент [9] по критерию б; 4 — расчеты [8, 10] по критерию в; 5 — расчеты [5, 9] и эксперимент [9] по критерию г.

Получение приближенного аналитического решения

В предположениях [6—10] задача о гетерогенном зажигании полупрозрачного твердого тела сводится к решению одномерного уравнения теплопроводности с теплопереносом за счет излучения по закону Бугера и со сложными условиями на границе. В безразмерном виде она запишется следующим образом:

$$\frac{\partial \Theta_s}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta_s}{\partial \xi^2} + B_{\text{л}} C \exp(-C\xi). \quad (1)$$

Начальные и граничные условия

$$\tau = 0, \Theta_s = \Theta_{\text{сн}}, \xi = \infty, \frac{\partial \Theta_s}{\partial \xi} = 0, \quad (2)$$

$$\xi = 0, -\frac{\partial \Theta_s}{\partial \xi} = (\Theta_e - \Theta_w) + \frac{\delta_w}{(1 + \beta \Theta_w)^{\nu}} \exp\left(\frac{\Theta_w}{1 + \beta \Theta_w}\right). \quad (3)$$

В (1)–(3) приняты следующие обозначения: $\tau = t/t_*$, $\xi = y/y_*$, $\Theta = E_w(T - T_*)/(RT_*^2)$ — время, координата, температура; $t_* = \lambda_s c_{\text{ps}} \rho_s / \alpha^2$, $y_* = \lambda_s / \alpha$, T_* — характерные время, длина и температура; $\beta = RT_*/E_w$, $B_{\text{л}} = Q_{\text{лw}} E_w / (\alpha RT_*^2)$, $\delta_w = E_w (q k_0)_w (\rho_* C_e)^{\nu} / (\alpha RT_*^2) \exp(-E_w/RT_*)$, $C = k \lambda_s / \alpha$ — параметры задачи; λ , c_p , ρ , a — теплопроводность, теплоемкость, плотность и температуропроводность; C_e — концентрация окислительного компонента; E , q , k_0 , ν — энергия активации, тепловой эффект, предэкспонент и порядок гетерогенной химической реакции; α , k — коэффициенты теплоотдачи и ослабления [9]; $Q_{\text{лw}}$ — радиационный тепловой поток; R — универсальная газовая постоянная. Индексы: s — твердое тело, e — внешняя граница пограничного слоя, w — поверхность, n — начальное значение, $*$ — характерное, л — лучистое.

Плотность газа на поверхности твердого тела определяется из уравнения состояния

$$\rho_w = p_e M_e / RT_w, \quad (4)$$

где p_e , M_e — давление и молекулярная масса газа на внешней границе пограничного слоя. Для получения приближенного аналитического решения выражения (1) с учетом (2)–(4) применим метод теплового баланса [16], задав профиль температуры в твердом теле в виде [13–16]:

$$\Theta_s(\xi, \tau) = \Theta_{\text{сн}} + (\Theta_w - \Theta_{\text{сн}}) [1 - \xi/\Delta_{\tau}(\tau)]^m, \quad (5)$$

Δ_{τ} — безразмерная толщина термического слоя. Последовательно применяя метод теплового баланса к задаче (1)–(3) с учетом (4), (5), получим решение в окрестности T_*

$$\frac{d\Theta_w}{d\tau} = D_{\text{л}} \delta_w^2, \quad (6)$$

$$D_{\text{л}} = \frac{0,54 (m+1) (\bar{m}+1)^3 \left\{ 1 + \frac{B_{\text{л}}}{\delta_w (\bar{m}+1)} \left[1 - \exp\left(-\frac{mC\delta_w(-\Theta_{\text{сн}})}{\bar{m}+1}\right) \right] \right\}}{m(-\Theta_{\text{сн}}) [2(\bar{m}+1) - (-\Theta_{\text{сн}})(1 - \nu\beta - \delta_w^{-1})]}. \quad (7)$$

При записи выражения (7) для коэффициента $D_{\text{л}}$ использовано физическое условие зажигания [6, 9]

$$\bar{m}\delta_w \geq \Theta_e, \quad (8)$$

которое характеризует соотношение теплоприходов от гетерогенной химической реакции и внешнего источника нагрева при T_* . Кроме того, в (7) введен поправочный множитель, полученный на основании численных расчетов [8, 17] и сравнения с асимптотической теорией [10].

Если выбрать T_* в окрестности второй точки перегиба на кривой $T_w(t)$, то выражение для \bar{m} можно получить непосредственно из (6) и (7) при выполнении критерия зажигания а:

$$\bar{m} = \frac{(-\Theta_{сн})(1 - \nu\beta) - 2}{(-\Theta_{сн})/\Theta_e + 2}. \quad (9)$$

Аналогичное приближенное выражение для \bar{m} можно получить по результатам работы [8]. Преобразуя соотношение (17) из [8] к виду (9), получим выражение

$$\bar{m} = \frac{(-\Theta_{сн})(1 - \nu\beta) - 1}{(-\Theta_{сн})/\Theta_e + 1}, \quad (10)$$

которое отличается от (9) лишь на постоянную величину в числителе и знаменателе и характеризует степень приближения аналитического решения к точному.

Остановимся подробнее на выборе T_* в окрестности первой точки перегиба (критерий б на кривой $T_w(t)$), которая используется в качестве характерной температуры во многих теориях зажигания как гетерогенных [9, 10], так и гомогенных [1, 2] реагирующих систем. Обычно эту температуру называют температурой инертного прогрева $T_{п}$ [1, 2, 9, 10] и определяют по кривой разогрева без учета влияния тепловыделения от гетерогенной реакции при $t = t_3$. $T_{п}$ — аналог температуры начала терморазложения $T_{н.р}$ [13—15], поэтому проанализируем решение (6), (7) с позиций релаксационных представлений, как это сделано в [14, 15] для реакций термодеструкции полимеров. Логарифмируя (6) с учетом (7) и переходя к размерному виду, получим

$$1/T_* = A_w - B_w \ln(dT_w/dt), \quad (11)$$

$$A_w = \frac{R}{2E_w} \ln \frac{D_{л} E_{гн} [(qk_0)_{гн} (\rho_s C_p)^{\nu}]^2}{\lambda_s \epsilon_p s^2 \tau_s}, \quad B_w = \frac{R}{2E_w}. \quad (12)$$

Анализ выражений (11) и (12) показывает, что коэффициенты A_w и B_w — постоянные величины, A_w — обратная температура, определяющая нижнюю пороговую температуру процесса гетерогенного зажигания [8, 9] при релаксационном изменении величины T_* в зависимости от скорости нагрева dT_w/dt . Это позволяет использовать выражения (11) и (12) для определения кинетических параметров гетерогенной реакции, если известна экспериментальная зависимость $T_{п} = f(dT_w/dt)$. Задавая необходимое количество точек на кривой $T_{п} = f(dT_w/dt)$ и проводя промежуточную статистическую обработку полученных данных, можно существенно повысить точность определения кинетических параметров.

Необходимо отметить также, что релаксационные зависимости (11) и (12) имеют асимптотическую природу и представлены в более общем виде, чем в [10]. Перепишем (12) из [10] в размерном виде:

$$\frac{1}{T_*} = \frac{R}{2E_w} \ln \left[\frac{E_w (qk_0)^2}{(0,65)^2 \lambda_s \epsilon_p s^2 R T_*^2} \right] - \frac{R}{2E_w} \ln \frac{dT_w}{dt}. \quad (13)$$

Сравнивая (11) и (12) с (13), видим, что выражение (13) есть частный случай формул (11) и (12) при $D_{л} = 2,367$, $C \rightarrow \infty$ и $R_0 \rightarrow y_*$ (R_0 — характерный размер в [10]). Постоянство коэффициента $D_{л}$ в [10] объясняется тем, что при построении составных асимптотических разложений величина z_0 взята постоянной величиной из [4]. Это адекватно применению критерия в при определении характеристик зажигания, а не критерия а, как утверждают авторы [10].

Перепишем формулу для определения безразмерной температуры Θ_s из [10] в переменных данной работы:

$$\Theta_s = 0,5 \ln [\beta (1 + \beta \Theta_{сн})]^{-1}. \quad (14)$$

По результатам [9] получено $\Theta_3 = 1,564$. Расхождение в определении Θ_3 по данным [9] и [10] с учетом (6), (7) не превышает 0,6—1,15 %. Такое хорошее согласие объясняется, по-видимому, тем, что критерии зажигания α и γ оказались асимптотически близкими друг к другу (см. рис. 1).

Расчеты показывают, что аналогичное совпадение наблюдается и при определении τ_3 по данным [9, 10], если T_* определять из (6) и (7).

Результаты расчетов и сравнение с экспериментом

Для подтверждения теоретических положений о релаксационном характере процессов гетерогенного зажигания полимеров и проверки работоспособности методики расчета характерной температуры T_* по (6) и (7) проведено (в плане решения прямой задачи) уточнение расчетов T_* , T_3 , t_3 и сравнение с экспериментальными данными [9]. С этой целью взяты исходные данные по зажиганию ПММА и КППМ из [9], проведено уточнение T_* по формулам (6) и (7) и рассчитаны T_* , T_3 и t_3 при $T_{\text{вн}} = 295$ К. Результаты расчетов представлены на рис. 2, 3 и в таблице.

Изображенные на рис. 2 зависимости характерной температуры от скорости нагрева dT_w/dt при $T_w = T_*$ носят релаксационный характер и аналогичны соответствующим зависимостям для процессов термодеструкции полимеров [13—15]. Величина T_* в этом случае выбиралась в окрестности первой точки перегиба на кривой $T_w(t)$ (см. рис. 1), поэтому разброс экспериментальных точек для полимерного и композиционного материалов не превышает 2—3 и 3—4 %. По-видимому, значения T_* можно получать с заданной степенью точности, если проводить статистическую обработку экспериментальной информации при построении зависимости $T_* = f(dT_w/dt)$, т. е. брать определенное количество точек в заданном диапазоне изменения скорости нагрева.

Если представить зависимости $T_* = f(dT_w/dt)$ в обобщенном виде (см. рис. 3), то с ростом $d\Theta_w/d\tau$ параметр δ_w увеличивается, что также соответствует релаксационным представлениям [13—15] об исследуемом процессе.

И в заключение приведем результаты расчетов характеристик зажигания (T_3 и t_3) по исходным данным из [9] (см. таблицу). Анализ результатов расчета показывает, что уточнение значений T_* по предлагаемой методике приводит к уменьшению погрешности (средней по представленным в [9] данным) при определении t_3 для КППМ в 1,04, а для ПММА более чем в 3 раза. При этом значения T_3 , определенные по формулам из работ [9, 10], расходятся не более чем на 0,1 % для ПММА и на 0,2 % для КППМ.

Материал	T_* , К		T_3 , К		t_3 , с		
	из [9]	уточнение по (6) и (7)	по формуле из [10]	по (6), (7)	опыт [9]	расчет [9]	уточненный расчет
ПММА	548,4	577,3	653,8	653,3	2,35	2,41	2,245
	594,0	587,3	666,4	665,9	1,75	1,78	1,667
	578,0	579,2	656,1	655,7	1,10	1,08	1,095
	570,5	572,7	647,9	647,5	1,40	1,36	1,397
	637,6	651,9	749,3	748,8	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$3,53 \cdot 10^{-3}$	$3,966 \cdot 10^{-3}$
	658,4	674,2	778,4	777,8	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$4,38 \cdot 10^{-3}$	$4,953 \cdot 10^{-3}$
	683,3	701,0	813,7	813,0	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$5,48 \cdot 10^{-3}$	$6,271 \cdot 10^{-3}$
	697,5	715,3	832,7	831,9	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$6,26 \cdot 10^{-3}$	$7,147 \cdot 10^{-3}$
	КППМ	764,5	772,4	914,4	916,0	4,18	3,90
729,0		747,8	880,9	882,4	3,83	3,90	3,91
708,0		726,6	852,2	853,7	5,68	5,70	5,83
724,5		744,4	876,3	877,8	3,89	4,10	3,95

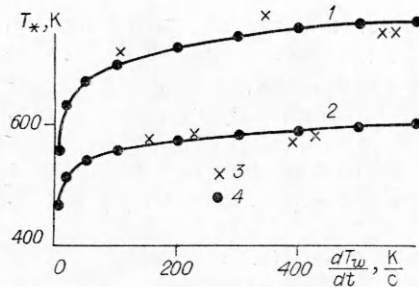


Рис. 2. Зависимости T_* от скорости нагрева.

1 — КПМ; 2 — ПММА; 3 — эксперимент [9]; 4 — расчет по (6) и (7).

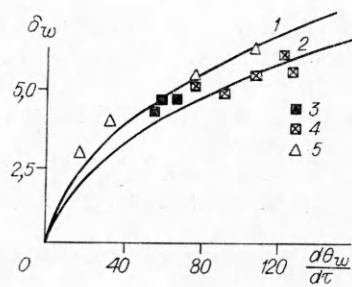


Рис. 3. Зависимости безразмерной скорости нагрева от параметра δ_w .

1 — ПММА при $D_{пл} \approx 2,647$; 2 — КПМ и $D_{пл} \approx 3,490$; 3 — $C_e = 0,23$ и $p_e = 10^5$ Па; 4 — $C_e = 0,98$ и $p_e = 10^5$ Па; 5 — $C_e = 0,98$ и $p_e = 24 \cdot 10^5$ Па.

Сравнение по временам зажигания с асимптотической теорией явным образом не представляется возможным, так как в формулах для определения t_z из [10] отсутствует порядок реакции ν .

Таким образом, полученное в данной работе на основе релаксационных представлений выражение для определения T_* имеет наиболее общий вид и синтезирует в себе применение различных подходов. Это позволяет коррелировать с заданной степенью точности характеристики изучаемого процесса с соответствующими экспериментальными данными по T_* и dT_w/dt , выбранными в любой характерной точке на динамической кривой разогрева $T_w(t)$, что приводит к уменьшению погрешностей в определении необходимых параметров гетерогенного зажигания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вилюнов В. Н. ФГВ, 1966, 2, 3, 101.
2. Аверсон А. Э., Варзыкин В. В., Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1966, 169, 1, 158.
3. Price E. W., Bradley H. H. et al. AIAA J., 1966, 4, 9, 1153.
4. Linan A., Williams F. A. Combust. and Technol., 1971, 3, 91.
5. Williams F. A. AIAA J., 1966, 4, 8, 54; Гришин А. М., Игнатенко Н. А. ФГВ, 1974, 7, 4, 510.
6. Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мартемьянова Т. М. ФГВ, 1974, 10, 4, 498.
7. Розенбанд В. И., Варзыкин В. В. ФГВ, 1974, 10, 1, 52.
8. Гришин А. М., Исаков Г. И. ФГВ, 1976, 12, 3, 366.
9. Исаков Г. И. ФГВ, 1979, 15, 5, 11.
10. Матвеев В. В., Гречаный А. И. ФГВ, 1984, 20, 5, 61.
11. Kumar M., Wills J. E. et al. AIAA J., 1984, 22, 4, 526.
12. Баргенов Г. М., Зеленов Ю. В. Физика и механика полимеров.— М.: Высш. шк., 1983.
13. Исаков Г. И. Деп. в ВИНТИ, 1980, № 4207-80.
14. Исаков Г. И., Иесмелов В. В. и др. Докл. АН СССР, 1984, 278, 5, 1112.
15. Иесмелов В. В., Исаков Г. И. ИФЖ, 1986, 50, 3, 373.
16. Гудмен Т. Р. // Тр. Амер. о-ва инж.-мех. Серия С. Теплопередача 1961, 1, 107.
17. Исаков Г. И., Касьянов Г. С. ФГВ, 1986, 22, 2, 17.

Поступила в редакцию 11/1 1988