

泰氟隆烧蚀动力学在激波管中的研究*

何宇中 范秉诚

(中国科学院力学研究所)

摘要 本文给出一种用激波管研究材料烧蚀的方法。这一方法的基础是对烧蚀气相产物进行全样色谱分析,求得气相产物的总量;最后直接得到样品的烧蚀速率。用此方法对泰氟隆材料进行研究求得在高温下聚四氟乙烯的表面烧蚀速率为 $1.6 \times 10^{-2} \exp(-18400/RT) \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, ($1400\text{K} < T < 3000\text{K}$)。

关键词 烧蚀; 激波管; 聚四氟乙烯; 动力学; 速率常数

1 前言

聚四氟乙烯的烧蚀机理是由聚合物的长链分子在高温下的热解,这一基础性研究最早是由Madorsky等人在美国国家标准局完成的^[1],后来被Steg与Lew引用到工程烧蚀的研究之中,推广至高温条件下仍使用的聚四氟乙烯的表观烧蚀速率的公式^[2]。Wall等人^[3]发现Madorsky等人的工作是有局限性的,只有在样品尺寸很小,扩散特征时间远小于实验特征时间的条件下才是有效的。并且进一步指出,对于大样品,除了扩散的不定常效应之外,样品中有由于扩散的阻滞相伴产生的逆解聚效应的存在,这将对烧蚀的结果带来可观的影响。Wall的研究直接显示出Steg和Lew的公式也有同样的局限性。Wall想用 γ 辐照增强解聚来考察这一效应,结果却与预期的理论模型不一致,未能得到定量的结论。在高温(上千度)条件下,烧蚀引起的内部解聚将受扩散阻滞及聚合的影响而降低了对材料的热分解贡献。总热解速率则不是Madorsky所指出的与样品总体积有关,反而将趋于与表面积成正比的极限情况。此时需要考虑的应该是分子解聚机理与内部解聚是否一致。因此,在新的实验基础上建立新的模型就十分必要了。

本项工作采用激波管方法来研究这一问题。实验采用两种不同直径大小的泰氟隆小球粉体作为物料。小球尺寸小,但实验时间短,扩散特征时间仍远大于实验时间。实验中小球所处的温度高,样品中解聚产物浓度高,逆解聚特征时间小于实验时间。因此目前的实验结果必将明显地表现出扩散与逆解聚效应。这正是本文的主要研究目的,本文

*国家自然科学基金和国防科工委预研基金资助项目。

本文于1993年2月10日收到。

的结果将有助于泰氟隆材料烧蚀动力学研究的进一步深入。

2 实验方法

实验是在单脉冲激波管中进行的^[4]。激波管反射区实验时间为 $500\mu\text{s}$ 。反射激波后的实验区温度为 1400K 到 3300K ，通过改变低压室起始密度或高压室驱动气体压力可调节实验温度，由压力传感器测量激波速度，并用理想的正激波关系计算得到温度 T ，在高、低压室之间用膜片隔开，通常用赛璐珞 $1\sim 2$ 片膜，在低压段近膜片处连接一个大容器(Damp tank)，实验前充入与低压室压力相等的Ar气，然后在低压室距尾端盖 20cm 处置入泰氟隆粉粒，每次 50mg ，均用微量天平称重，可准确到 0.01mg 。一种小球的半径为 $10\mu\text{m}$ ，另一种为 $70\mu\text{m}$ ，分两批作实验。小球在激波到达后被气流扬起，并经过一段时间由波后气流诱导加速，达到近于激波后气流速度而进入反射激波实验区，也就是说，小球是在反射激波后的气体中，在高速运动中被加热^[5]。球体在高温下发生热解聚，新产物主要为 C_2F_4 ，在 $500\mu\text{s}$ 实验时间内在所控制的温度范围内， C_2F_4 将部分裂解成 CF_2 卡宾基，稀疏波到达后 CF_2 将再复合成不同碳数的全氟烯。主要分布在C数为 $2\sim 5$ 。稀疏波过后立即将激波管中原低压室气体采入一个体积为 $V_0=2$ 升的小室中，进行全样分析。 V_0 小室与气相色谱仪相连，通过色谱和微电脑积分仪分析得到定量结果。由于 V_0 小室事先预抽成了真空，设计的 V_0 体积比激波管低压室体积大一倍左右，当实验一停止，打开连于激波管上的阀门，从Damp tank，低压室到 V_0 形成一个压力阶梯，便自动将原低压室实验气体全部采入 V_0 中。这样通过色谱仪可以进行全样分析，即不遗漏地采集了泰氟隆全部解聚产物。由 V_0 中提取标准压力下 5cc 样品进入色谱进行浓度分析。使用上海分析仪器厂103色谱仪，色谱柱为 2 米长GDX-103填充柱。用火焰离子检测器检测，色谱柱分离性能用煤碳科学院的色谱-质谱-计算机联用仪进行标定。从色谱图上分析得出采样室中各种氟碳化合物的浓度 C_i 。通过下式得到当次实验解聚产物的总质量

$$\Delta m = \frac{P_0 V_0}{P_i V_i} \sum_i C_i m_i$$

其中 C_i 为 i 组元浓度， m_i 为 i 组元氟碳化合物克分子量。 P_0 、 V_0 为采样室压力与体积， P_i 、 V_i 为室温下的标准压力和克分子量。已知激波管实验时间 $\Delta\tau$ ，则可求出解聚速率 $W = \Delta m \cdot \Delta\tau^{-1}$ 。由于粒径不同，其总表面积 $A = 3m/r\rho$ 不同，其中 ρ 为聚四氟乙烯材料密度。于是定义一个表面解聚速率常数。

$$W_s = \frac{r\rho}{3m} W$$

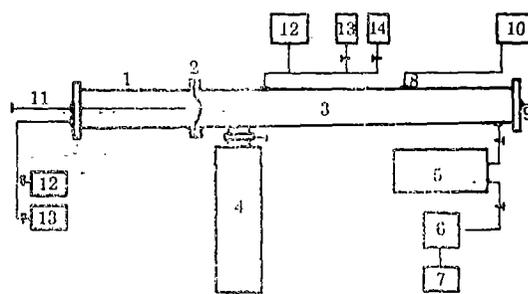


图1 实验装置图

1. 高压室 2. 膜片 3. 低压室 4. 大容器(Damp tank) 5. 全样取样罐 6. 气相色谱仪 7. 微电脑积分记录仪 8, 9. 压力传感器 10. 激波速度测量系统 11. 破膜撞针 12. 真空系统 13. 配气系统 14. 取样系统

图 1 为可做材料在高温下烧蚀产物全样分析的单脉冲激波管与气相色谱仪相耦合的实验装置图。

3 实验结果和讨论

用单脉冲激波管与色谱仪耦合的实验方法对材料在高温下烧蚀产生的气相产物进行全样分析,得到了在不同温度下的烧蚀率。得到了比用燃气流直接烧蚀实验和其他方法易于控制和更为准确的结果。

通过对两种不同半径小球粉的实验,测定了在不同实验条件下的解聚速率常数 W_s ,即单位面积上的烧蚀速率 W ,作 $\log W_s \sim 1/T$ 图。我们发现Arrhenius关系(图2):

$$W_s = 1.6 \times 10^{-2} \exp(-18400/RT) \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \\ (1400\text{K} < T < 3300\text{K})$$

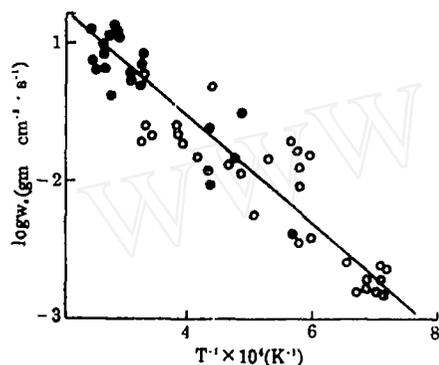


图 2 表面解聚速率常数与温度关系
○ $r=10\mu\text{m}$ ● $r=70\mu\text{m}$

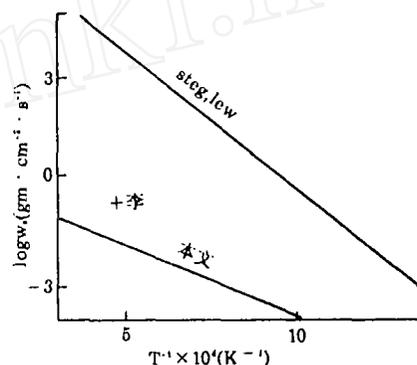


图 3 热烧蚀速率实验结果比较

李廷林最近在燃气中进行的烧蚀实验,也更支持于本实验研究的结果(图3),与Steg和Lew的预期相差得甚远。

在研究中承蒙上海市有机氟材料研究所朱霞珍提供样品及有益的建议,上海分析仪器厂陈志敏提供有关色谱柱的技术,煤碳科学院煤化所曹漾波进行色谱柱分离性能鉴定,在此一并致谢。参加实验工作的还有中科院力学刘玉珍。

参 考 文 献

- 1 Madorsky S L, et al, J. Res. NBS 1953, 51 327
- 2 Steg L, Lew H. Hypersonic Ablation in The High Temperature Aspects of Hypersonic Flow Pergman Press 1964, 629
- 3 Wall L A, Fluoropolymers Chap. 12, John Wiley & Sons, Inc. 1972.
- 4 范秉诚, 崔季平. 气动实验与测量控制. 1990, 4(3) : 58
- 5 何宇中, 范秉诚, 崔季平. 化学物理学报. (待发表)(1993)

SHOCK TUBE STUDY OF TEFLON ABLATION KINETICS

He Yuzhong Fan Bingcheng

(*Institute of Mechanics, Academia Sinica*)

Abstract This paper is concerned with a new method of material ablation in a single pulse shock tube. This method is based on that all gaseous phase products from material ablation are collected and analyzed by a gas chromatography, so that the total amount of ablation is obtained. And then the ablation rate constant of Teflon at high temperature is given as:

$$W_r = 1.6 \times 10^{-2} \exp(-18400/RT) \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

(1400K < T < 3300K)

Key words ablation, shock tube, polytetrafluoroethylene, kinetics, rate constant