

Application of Fractional Derivatives for Description of Kinetic Curvature of Thermooxylic Polymers (Part II)

A.Kh. Janahmadov¹, O.A. Dyshin², I.A. Habibov³, S.A. Agamamedova³, I.S. Gasanzade³

¹ National Aviation Academy of Azerbaijan (Mardakan ave. 30, Baku, AZ1045, Azerbaijan)

² SRI "Geotechnological problems of oil, gas and chemistry" (D. Aliyeva st. 227, Baku, AZ1010, Azerbaijan)

³ Azerbaijan State University of Oil and Industry (Azadlig ave, 16/21, Baku, AZ 1010, Azerbaijan)

For correspondence:

Janahmadov Ahad / e-mail: dzhanakhmedov@yahoo.com

Abstract

To describe the kinetic curves of thermo-oxidation failure, the differential equations of fractional order with the right-hand side, depending on the order of oxidation reaction, are proposed. It is shown that thermal oxidation destruction is possible only in the case of the fractal structure of the polymer. For the kinetic curves such as auto-slow as well as auto-accelerated type, the order of derivate in equation is coincide with the fraction of conserved part of the macromolecular polymer coil.

Keywords: fractal size of polymer, thermo-oxidation destruction of polymer, volume of reaction system, polycondensation method, order of oxidation reaction, auto-slow and auto-accelerated type of fractional reaction, critical value of fractal dimension of polymer.

DOI: 10.52171/2076-0515_2021_13_03_7_17

For citation:

Janahmadov A.Kh., Dyshin O.A., Habibov I.A., Agamamedova S.A., Gasanzade I.S.

[Application of Fractional Derivatives for Description of Kinetic Curvature of Thermooxylic Polymers (Part II)]

Herald of the Azerbaijan Engineering Academy

2021, vol. 13, no. 3, Pp. 7 – 17 (in Russian)

Polimerlərdə termooksidləşdirici destruksiya əyrilərinin izahında kəsr törəmənin tətbiqi (II hissə)

Ə.X. Cənəhmədov¹, O.A. Dışın², İ.Ə. Həbibov³, S.Ə. Ağaməmmədova³, İ.S. Həsənzadə³

¹ Azərbaycan Milli Aviasiya Akademiyası (Mərdəkan pr. 30, Bakı, AZ1045, Azərbaycan)

² “Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya” ETİ (D. Əliyeva küç. 227, Bakı, AZ1010, Azərbaycan)

³ Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti (Azadlıq pr. 16/21, Bakı, AZ1010, Azərbaycan)

Yazışma üçün:

Cənəhmədov Əhəd / e-mail: dzhanakhmedov@yahoo.com

Xülasə

Kinetik termooksidləşdirici destruksiya əyrilərinin izahı üçün sağ tərəfi oksidləşmə reaksiyasından asılı olan kəsr differensial tənlik təklif olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, polimerlərdə termooksidləşdirici destruksiya yalnız fraktal struktur olduqda mümkündür. Avtoazalan və avtoartan xarakterli kinetik əyrilərdə kəsr tənliklərində qayda makromolekul topasında qalan hissənin payına uyğundur.

Açar sözlər: polimerin fraktal ölçüsü, termooksidləşdirici destruksiya, polikondensasiya üsulu, avtoazalan və avtoartan tipli reaksiyalar, polimerin fraktal ölçüsünün kritik qiyməti.

DOI: 10.52171/2076-0515_2021_13_03_7_17

УДК: 947.91.222

Применение дробных производных для описания кинетических кривых термоокислительной деструкции полимеров (часть II)

А.Х. Джанахмедов¹, О.А. Дышин², И.А. Габибов³, С.А. Агамамедова³, И.С. Гасанзаде³

¹ Национальная академия авиации Азербайджана (Мардакянский пр. 30, Баку, AZ1045, Азербайджан)

² НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия» (ул. Д. Алиевой, 227, Баку, AZ1010, Азербайджан)

³ Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (пр. Азадлыг, 16/21, Баку, AZ1010, Азербайджан)

Для переписки:

Джанахмедов Ахад / e-mail: dzhanakhmedov@yahoo.com

Аннотация

Для описания кинетических кривых термоокислительной деструкции предложены дифференциальные уравнения дробного порядка с правой частью, зависящей от порядка окислительной реакции. Показано, что термоокислительная деструкция возможна только в случае фрактальной структуры полимера. Для кинетических кривых как автозамедленного, так и автоускоренного типа порядок производной в уравнении совпадает с долей сохраняющейся части макромолекулярного клубка полимера.

Ключевые слова: фрактальная размерность полимера, термоокислительная деструкция полимера, объем реакционной системы, способ поликонденсации, порядок окислительной реакции, автозамедленный и автоускоренный тип реакции, критическое значение фрактальной размерности полимера.

Введение

В работах [1, 2] для описания кинетики термоокислительной деструкции полимеров в автозамедленном режиме используется простейшее дифференциальное уравнение дробного порядка, являющееся аналогом описания процесса аннигиляции позитронов [2], что позволило ввести принципиально новый постулат: окислению подвергается только часть полимерного клубка, определяемого его фрактальной структурой.

Цель работы – описать аппарат дробного интегро-дифференцирования в применении к процессу термоокислительной деструкции полимеров и получить численное решение уравнения фрактальной кинетики процесса термоокисления автозамедленного типа.

1. Простейшие дифференциальные уравнения дробного порядка для описания термоокислительной деструкции полимеров

Существует несколько основных типов кинетических кривых «количество поглощенного кислорода – время» $N_{O_2}(t)$ в процессе термоокислительной деструкции полимеров.

Рассмотрим кривые с автозамедлением, используя теоретическую трактовку кинетических кривых $N_{O_2}(t)$, основанную на концепции фрактала. Кривые указанного типа, где наблюдается снижение скорости процесса со временем его протекания, широко распространены в физике и химии полимеров и не только полимеров. К таковым следует отнести кривые сорбции, аннигиляции позитронов, кривые «напряжение-деформация» и т.д. [3]. Сам факт зависимо-

сти скорости процесса от времени предполагает фрактальность среды, в которой этот процесс протекает [4]. Это дает возможность считать, что причиной замедления поглощения кислорода со временем для кинетических кривых $N_{O_2}(t)$ автозамедленного типа является фрактальность среды, в которой протекает термоокислительная деструкция.

Уравнение фрактальной кинетики для описания кривой $N_{O_2}(t)$ для термоокислительной деструкции полимера имеет вид, где $N_{O_2}^\infty$ - количество кислорода, необходимое для окисления всех алифатических и ароматических групп полимеров:

$$\frac{dN_{O_2}(t)}{dt} = k_d [N_{O_2}^\infty - N_{O_2}(t)]^n, \quad (1)$$

порядок реакции n связан с эффективной спектральной размерностью d'_s уравнением

$$n = 1 + \frac{2}{d_s^1} \quad (2)$$

и выражается через фрактальную размерность макромолекулярного клубка Δ_f с помощью соотношения

$$n = 1 + \frac{d+2}{2\Delta_f-d} \quad (3)$$

где d – евклидова размерность пространства, в котором находится объект.

Уравнение (1) после замены

$$\tilde{N}_{O_2}(t) = (N_{O_2}^\infty - N_{O_2}(t))^{-n} \text{ или}$$

$$N_{O_2}^\infty - N_{O_2}(t) = (\tilde{N}_{O_2}(t))^{-1/n} \text{ приводится к не-}$$

линейному дифференциальному уравнению

$$\frac{d\tilde{N}_{O_2}(t)}{dt} = \tilde{k}_d [\tilde{N}_{O_2}(t)]^{\tilde{n}} \quad (4)$$

$$\text{где } \tilde{k}_d = n \cdot k_d, \quad \tilde{n} = 1/n.$$

Уравнение (4) после введения дробного показателя ν_d ($0 < \nu_d < 1$), определяемого формулой

$$\nu_d = \Delta_f - (d-1) \quad (5)$$

приводится к дифференциальному уравнению дробного порядка

$${}_0D_t^{\nu_d} \tilde{N}_{O_2}(t) = \tilde{k}_d [\tilde{N}_{O_2}(t)]^{\tilde{n}} \quad (6)$$

где ${}_0D_t^{\nu_d}$ – дробная производная Римана-Лиувилля [4]:

$${}_0D_t^{\nu_d} \tilde{N}_{O_2}(t) = \frac{1}{\Gamma(1-\nu_d)} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{\tilde{N}_{O_2}(\xi) d\xi}{(t-\xi)^{\nu_d}}$$

где $\Gamma(\cdot)$ – гамма-функция Эйлера.

Прежде чем исследовать уравнение (6), отметим, что для теоретического описания кинетики окисления автозамедленного типа в рамках теории дробного дифференцирования, по аналогии с процессом аннигиляции позитронов во фрактальных средах [5], в работе [2] было использовано следующее уравнение:

$$N_{O_2}(t) = N_{O_2}^0 \cdot [1 - E_{\nu_d}(-t^{\nu_d})], \quad (7)$$

где $N_{O_2}^0$ – исходное содержание кислорода, $E_{\nu_d}(-t^{\nu_d})$ – классическая функция Миттаг-Леффлера, которая имеет следующее разложение в степенной ряд

$$E_{\alpha}(z) := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma(\alpha n + 1)}, \quad \alpha > 0, \quad z \in \mathbb{C} \quad (8)$$

где $\mathbb{C}$ – множество комплексных чисел; $\Gamma(z)$ – гамма-функция Эйлера; ν_d – дробный показатель, определяемый формулой (5).

Дадим краткое пояснение к доказательству формулы (7).

Для плотности позитронов $n(t)$, определенной на канторовом множестве, можно записать дифференциальное уравнение с показателем дробной производной ν , $0 < \nu < 1$.

$${}_0D_t^{\nu} n(t) + n(t) = 0 \quad (9)$$

При $\nu=1$ (плотная среда) получается известное уравнение распада. Все величины в уравнении (9) безразмерные, ${}_0D_t^{\nu}$ – это дробная производная Римана-Лиувилля [3]:

$${}_0D_t^{\nu} n(t) = \frac{1}{\Gamma(1-\nu)} \frac{d}{dt} \int_0^t \frac{n(\xi) d\xi}{(t-\xi)^{\nu}}$$

Дробная производная отражает тот факт, что из-за фрактальности среды процесс аннигиляции идет медленнее первой производной. Экспериментально наблюдаемой в данном случае является величина $N(t)$, которая связана простым соотношением с плотностью (концентрацией) позитронов $n(t)$:

$$N(t) = {}_0D_t^{\nu-1} n(t) \quad (10)$$

В каком-то смысле это усредненная плотность позитронов.

При $\nu=1$ обе плотности совпадают.

Уравнение (9) является частным случаем ($y(t)=n(t)$, $l=1$, $\lambda=-1$, $\alpha=\nu$) дробного однородного дифференциального уравнения (6):

$$({}_0D_t^{\alpha} y)(t) - \lambda y(t) = 0 \quad (t > 0; \quad l-1 < \alpha \leq l; \quad l \in \mathbb{N}; \quad \lambda \in \mathbb{R}) \quad (11)$$

которое при начальных условиях

$$({}_0D_t^{\alpha-k} y)(0+) = b_k \in \mathbb{R} \quad (12)$$

имеет решение

$$y(t) = \sum_{j=1}^l b_j t^{\alpha-j} E_{\alpha, \alpha+1-j}(\lambda t^{\alpha}) \quad (13)$$

Здесь $\mathbb{N}$ – множество натуральных чисел; R – евклидово пространство размерности 1 ($-\infty < t < \infty$); $E_{\alpha, \beta}(z)$ – функция Миттаг-Леффлера с двумя параметрами α, β :

$$E_{\alpha, \beta}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + \beta)} \quad (\alpha > 0, \beta > 0) \quad (14)$$

Из (10) следует, что $n(t) = {}_0D_t^{1-\nu} N(t)$

и, следовательно,

$${}_0D_t^{\nu-1} ({}_0D_t^{\nu-1} N(t))|_{t=0} = N(0) = N_0$$

Тогда уравнение (9), как частный случай уравнения (11) с $\lambda=-1$, $l=1$ и $\alpha=v$ при начальном условии

$${}_0D_t^{\nu-1}n(t)|_{t=0+} = N_0 \quad (15)$$

(N_0 – усредненная начальная плотность позитронов во фрактальной среде) имеет единственное решение

$$n(t) = N_0 t^{\nu-1} E_{\nu,\nu}(-t^\nu) \quad (16)$$

Применим формулу для производных функции Миттаг-Леффлера [3].

$${}_0D_t^\gamma (t^{\alpha k + \beta - 1} E_{\alpha,\beta}^{(k)}(\lambda t^\alpha)) = t^{\alpha k + \beta - \gamma - 1} E_{\alpha,\beta-\gamma}^{(k)}(\lambda t^\alpha), \quad (17)$$

где $E_{\alpha,\beta}^{(k)}(y) \equiv \frac{d^k}{dy^k} E_{\alpha,\beta}(y)$. Полагая, что $k=0$, $\beta=v$, $\alpha=v$, $\gamma=\beta-1$, приходим к формуле

$${}_0D_t^{\nu-1} (t^{\nu-1} E_{\nu,\nu}(\lambda t^\nu)) = E_\nu(\lambda t^\nu), \quad (18)$$

так как $E_{\nu,1}(y) = E_\nu(y)$.

Из (18) при $\lambda=-1$ с учетом (11) и (16) следует формула

$$N(t) = N_0 E_\nu(-t^\nu) \quad (19)$$

В [5] за число проаннигилировавших позитронов, накопленных к моменту t (обозначим $N^{\text{нак}}(t)$), принимается величина $N^{\text{нак}}(t) = {}_0D_t^{-\nu} N(t) = {}_0D_t^{-1} n(t)$:

$$N^{\text{нак}}(t) = N_0 [1 - E_\nu(-t^\nu)], \quad (20)$$

т.е. фактически интеграл от плотности $n(t)$.

Для $t \gg 1$ (времен, гораздо больших характерных времен аннигиляции) асимптотическое поведение выражения (19) описывается степенной функцией [5]:

$$N(t) \simeq \frac{N_0 t^{-\nu}}{\Gamma(1-\nu)} + O(|t|^{-2\nu}). \quad (21)$$

Неэкспоненциальная зависимость от времени релаксационных процессов аннигиляции – характерная черта нелинейных диссипативных процессов, тесно связанных с концепцией фрактала.

В [2] правая часть равенства (20) не совсем корректно принимается за число частиц кислорода $N_{O_2}(t)$, поглощенных в момент времени t в процессе термо-

окислительной деструкции полимеров, и используется уравнение

$$N_{O_2}(t) = N_{O_2}^0 [1 - E_{\nu_d}(-t^{\nu_d})], \quad (22)$$

где $N_{O_2}^0$ – исходное (при $t=0$) содержание кислорода в полимере, $E_{\nu_d}(\cdot)$ – функция Миттаг-Леффлера с параметром ν_d .

Уравнение (7), используемое в работах [1, 2] для теоретического описания кинетики окисления автозамедленного типа в рамках теории дробных производных, как было указано выше, построено по аналогии с уравнением (20). Исходным для (20) являлось уравнение (9), предложенное в [5] для процесса аннигиляции позитронов во фрактальной среде, т.е. фактически уравнение (11) с $\lambda=-1$. Однако такой выбор исходного дифференциального уравнения дробного порядка для фрактальной кинетики, описывающей кривые $N_{O_2}(t)$ автозамедленного типа, не достаточно обоснован. К тому же порядок реакции $n=1$ в процессе термоокислительной деструкции полимеров встречается крайне редко. В этой связи более предпочтительным является использование дифференциального уравнения (6) для описания кинетических кривых термоокислительной деструкции полимеров и выбор порядка реакции по формуле (3).

2. Моделирование кинетических кривых термоокислительной деструкции полимеров с применением дифференциальных уравнений дробного порядка

Введенное в предыдущем разделе дифференциальное уравнение дробного порядка (6) является при малых ν_d общим уравнением автозамедленного режима кинетики термоокислительной деструкции полимеров с порядком n данной реакции. При $n=1$ уравнение (6) является частным

случаем однородного дифференциального уравнения дробного порядка (11) (при $y(t) = \tilde{N}_{O_2}(t)$, $\lambda = \tilde{k}_d$, $\alpha = \nu_d$, $0 < \alpha < 1$).

Тогда при начальном условии
 $({}_0D_t^{\nu_d-1} \tilde{N}_{O_2})(0+) = \tilde{N}_{O_2}^0$ (23)

уравнение (6) имеет единственное решение
 $\tilde{N}_{O_2}(t) = \tilde{N}_{O_2}^0 \cdot t^{\nu_d-1} E_{\nu_d, \nu_d}(k_d t^{\nu_d})$, (24)

где $\tilde{N}_{O_2}^0$ определяется равенством

$$\tilde{N}_{O_2}^0 = 1 / N_{O_2}^\infty \quad (25)$$

$E_{\alpha, \beta}(z)$ определяется формулой (14).

Выполнение функцией (24) начального условия (23) вытекает из равенства (17), в котором $k=0$, $\beta=\nu$, $\alpha=\nu$, $\gamma=\beta-1$ и $t \rightarrow 0+$.

Рассмотрим теперь уравнение (25) с порядком реакции $n \neq 1$, являющееся частным случаем (при $y(t) = \tilde{N}_{O_2}(t)$, $\beta=0$, $\alpha=\nu_d$, $m=\tilde{n}$, $\lambda=\tilde{k}_d$) следующего дифференциального уравнения дробного порядка из [6]:

$$({}_0D_t^\alpha y)(t) = \lambda t^\beta [y(t)]^m, \quad (t > 0; m > 0, m \neq 1), \quad (26)$$

которое при условии

$$0 < \gamma - \alpha = \frac{\beta + \alpha}{1 - m} > -1 \quad (27)$$

имеет решение:

$$y(t) = \left[\frac{\Gamma(\frac{\beta+\alpha}{m-1}+1)}{\lambda \Gamma(\frac{\beta+\alpha m}{m-1}+1)} \right]^{1/(m-1)} t^{(\beta+\alpha)/(1-m)}, \quad (28)$$

где $\Gamma(\cdot)$ – гамма-функция Эйлера.

При условии (27) $y(t) \in C_{\gamma-\alpha}[0, \infty)$, т.е. $\|t^{\gamma-\alpha} y(t)\|_{C[0, \infty)} < \infty$.

При этом функция $y(t)$ представляемая формулой (28), является точным решением взвешенной задачи Коши ([6], §3.3.7), в которой уравнение (26)-(27) рассматривается в зависимости от α при начальном условии

$$\lim_{t \rightarrow 0+} [t^{1-\alpha} y(t)] = 0 \quad (0 < \alpha < 1) \quad (29)$$

и при начальном условии

$$({}_0D_t^{\alpha-k} y)(a+) = 0, \quad (\alpha > 0, k=1, \dots, n = -[-\alpha]). \quad (30)$$

Начальное условие (29) для уравнения (6) будет удовлетворяться, так как

$$\tilde{N}_{O_2}(0) = (N_{O_2}^\infty)^{-n} \quad \text{и} \quad 0 < \nu_d \frac{n}{n-1} < 1$$

В частности, для полимеров ПААСО-1 (низкотемпературный способ поликонденсации) при температуре стеклования $T_c=472K$ имеем $\Delta_f=2,60$ и $k_d=0,19 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, а для ПААСО-2 (высокотемпературный способ поликонденсации) при температуре стеклования $T_c=474K$ имеем $\Delta_f=2,64$ и $k_d=0,24 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

Используя формулы (2)

$$d'_s = \frac{2(2\Delta_f - d)}{d + 2}, \quad (31)$$

находим, что $d'_s=0,88$, $n=3,272$ в первом случае и $d'_s=0,912$, $n=3,193$ – во втором случае.

Вычисляя ν_d по формуле $\nu_d = \Delta_f - (d-1)$, находим соответственно

$$\nu_d=0,60 \text{ и } \nu_d=0,64. \text{ Тогда величина } \nu_d \frac{n}{n-1}$$

будет соответственно равна 0,864 и 0,932. Так что в обоих случаях приведенного примера выполняется условие (29).

Решение уравнения (6) при начальном условии (29) запишется так:

$$\tilde{N}_{O_2}(t) = \left[\frac{\Gamma\left(\frac{\nu_d}{\tilde{n}-1}+1\right)}{k_d \Gamma\left(\frac{\nu_d \cdot \tilde{n}}{\tilde{n}-1}+1\right)} \right]^{1/(\tilde{n}-1)} \cdot t^{\nu_d(1-\tilde{n})} \quad (32)$$

Для вычисления $\Gamma(z)$ в (32) можно использовать при достаточно больших натуральных n рекуррентную формулу [3]:

$$\Gamma(z) = \frac{\Gamma(z+n)}{(z+n-1)(z+n-2)\dots(z+1)z}, \quad (33)$$

которая получается последовательным применением известного соотношения

$$\Gamma(z) = \frac{\Gamma(z+1)}{z}. \quad (34)$$

Для расчета числителя $\Gamma(z+n)$ в формуле (33) воспользуемся асимптотической формулой Стирлинга при $z \rightarrow \infty$, $|\arg z| < \pi$

$$\Gamma(z) \approx \sqrt{2\pi} e^{-z} z^{z-1/2} \left[1 + \frac{1}{12z} + \frac{1}{288z^2} + \dots \right]. \quad (35)$$

Для вычисления величин $\Gamma\left(\frac{v_d}{\tilde{n}-1} + 1\right)$

и $\Gamma\left(\frac{v_d \cdot \tilde{n}}{\tilde{n}-1} + 1\right)$, входящих в (32), можно воспользоваться следующим предельным представлением [3]:

$$\Gamma(z) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n^z \cdot n!}{z(z+1)\dots(z+n)}, \quad (36)$$

которое справедливо для всех z , за исключением $z=0, -1, -2, \dots$, при условии $-k < \operatorname{Re}(z) < -k+1$. $k = 1, 2, \dots$ (37)

Кинетическая кривая $N_{O_2}(t)$ строится на основании равенства $N_{O_2}(t) = N_{O_2}^\infty - (\tilde{N}_{O_2}(t))^{-1/n}$. Порядок реакции n в уравнении (6) определяется по формуле (3), а порядок реакции, обусловленный пространственным беспорядком, связан с показателем n уравнением

$$n_{np} = \frac{2-h}{1-h} \quad (38)$$

где

$$h = \frac{2(d+1-\Delta_f)}{d+2} \quad (39)$$

Проведенный в [7] структурный анализ данных термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) пленок ПК (поликарбоната на основе бисфенола А), полученных из растворов в разных растворителях, показал, что для автозамедленного (высокотемпературного) режима окисления при $T_{ДТА}=638 \div 754 \text{ К}$ получаются значения $\Delta_f=2,74 \div 2,45$ и $n=3,02 \div 3,63$. Указанным

значениям Δ_f , согласно уравнению (32) соответствуют $v_d=0,74 \div 0,45$.

Очевидно, что при полученных значениях параметров n и v_d выполняется условие (27), при котором решение дробного дифференциального уравнения (26) имеет аналитическое представление (28).

В работе [8] для выяснения структурных факторов, определяющих ход термоокислительной деструкции в случае полимерных расплавов, исследованы полиарилаты (ПАр) на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди (n -карбоксифенил) этилена и диана, а также блок+сополимеры полиарилатариленсульфоноксил (ПААСО), синтезированные из диана, смеси (1:1) дихлорангидридов тере- и изофталевой кислот, дигидроксилсодержащего олигоариленсульфоноксида на основе диана и 4, 4' – дихлордифенилсульфона молекулярной массы 4600.

Наряду с обычной константой скорости окисления k_d , в [9] предложено использовать для сравнительной оценки термостабильности полимерных материалов эффективную константу скорости окисления k^* . Этот параметр для высокотемпературного окисления задается уравнением [9]

$$\frac{dN_{O_2}}{dt} = k^* P_{O_2}, \quad (40)$$

где N_{O_2} – количество поглощенного кислорода; t – время; P_{O_2} – давление кислорода над полимером.

Как показано в [2]

$$k^* \cdot mR = 1, \quad (41)$$

где m – масса полимера, R – универсальная газовая постоянная.

Между параметрами k^* и k_d существует следующая взаимосвязь [9]:

$$k^* = \gamma_p \cdot k_d, \quad (42)$$

где γ_p – коэффициент растворимости кислорода в полимере.

Из (41)–(42) находим

$$k_d = \frac{1}{\gamma_0 \cdot mR}. \quad (43)$$

В некоторых случаях параметр k^* удобно определять путем прямого сравнения начальной скорости поглощения кислорода $(W_{O_2})_0$ и его давления над полимером $(P_{O_2})_0$ [9]:

$$k^* = (W_{O_2})_0 / (P_{O_2})_0. \quad (44)$$

Поскольку для полимерных расплавов основным структурным элементом является макромолекулярный клубок, то в качестве объема реакционной системы предлагается [10] принять объем клубка $V_{кл}$. Эта величина рассчитывается следующим образом [10]:

$$V_{кл} = R_g^{\Delta_f} \cdot \eta^{3-\Delta_f}, \quad (45)$$

где R_g – радиус инерции клубка; η – линейный масштаб измерения.

Однако непосредственное использование $V_{кл}$ в уравнении (45), как отмечается в [4], не даст корректных результатов, потому что в рассматриваемом случае исследуются процессы термоокислительной деструкции фрактальных объектов (макромолекулярных клубков). Указанные процессы протекают не в евклидовом, а во фрактальном пространстве. Это означает, что кислород поглощается в части макромолекулярного клубка, подвергающейся деструкции. Тогда эффективный объем клубка $V_{кл}^{эф}$, поглощающий кислород, определится как:

$$V_{кл}^{эф} = \beta_d \cdot V_{кл} = V_{кл} (3 - \Delta_f). \quad (46)$$

Такая зависимость возможна только для фрактальных объектов, а для евклидовых объектов объем реакционной системы

равен нулю. Иначе говоря, термоокислительная деструкция полимеров возможна только в случае фрактальности их структуры.

При определенном значении Δ_f ($\Delta_f = 2,54 \div 2,69$ для ПК и $2,72 \div 2,84$ для ПА-АСО) происходит изменение типа кинетической кривой и, следовательно, химического механизма окисления полимеров [11]. Исходя из скейлингового анализа термоокислительной деструкции [2], можно предположить, что изменение типа кинетической кривой происходит в случае, когда число реакционноспособных мест макромолекулы на поверхности клубка $N_{нов}$ и в его объеме $N_{об}$ становится равным [12]:

$$N_{нов} = N_{об} \quad (47)$$

Доля макромолекулярного клубка β_d , распадающегося в процессе деструкции, зависит от Δ_f и определяется уравнением

$$\beta_d = 3 - \Delta_f, \quad (48)$$

реальную величину числа $N_{об}$ можно записать так [13,14]:

$$N_{об} = N_M (3 - \Delta_f) - N_{нов}, \quad (49)$$

где N_M – число реакционноспособных мест на макромолекулу при условии их полной доступности, определяемое химическим строением полимера.

Связь параметров $N_{об}$ и $N_{нов}$ контролируется соотношением [15]:

$$\frac{V_{фр}}{S_{фр}} = \frac{R_g}{\Delta_f}, \quad (50)$$

где $V_{фр}$ и $S_{фр}$ – объем и поверхность фрактального объекта, в данном случае, макромолекулярного клубка, R_g – радиус инерции макромолекулярного клубка.

Сочетание уравнений (49) и (50) позволяет получить структурный критерий перехода кинетических кривых окисления от

автозамедленного режима к автоускоренному [16]:

$$\frac{\Delta_f^{kp}}{d - \Delta_f^{kp}} = \frac{R_g}{2}, \quad (51)$$

где Δ_f^{kp} – критическое значение Δ_f при указанном переходе; d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал, а R_g дается в нм.

Для ПААСО в хлороформе [17]

$$<R_g^2> = 0,21 \times 10^{-8} \cdot \bar{M}_w^{0,73} \quad (52)$$

и для ПК в хлороформе [9]

$$<R_g^2> = 0,988 \times 10^{-8} \cdot \bar{M}_\eta^{0,50}. \quad (53)$$

где $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_\eta$ – средневесовая и средневязкостная молекулярные массы, соответственно; величины R_g получены в нм.

Численная реализация и обсуждение результатов

На рисунке приведены результаты расчетов кинетических кривых автозамедленного типа для полимеров ПААСО-1 в двух вариантах:

1) $T_{cm}=623 \text{ K}$; $k_d=0,3396 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$; $v_d=0,6$; $n=3,27$; $N_{O_2}(t_0)=0$; $d_s'=0,88$.

Экспериментальные данные:

t , мин; $N_{O_2}(t)$, моль/осн.моль

$t_0=0$; $t_1=15$; $t_2=31,8$; $t_3=46,7$; $t_4=61,6$;

$t_5=75$; $t_6=90$; $t_7=103,4$; $t_8=120$;

$N_{O_2}(t_0)=0$; $N_{O_2}(t_1)=1,2$; $N_{O_2}(t_2)=2,5$;

$N_{O_2}(t_3)=3,8$; $N_{O_2}(t_4)=5$; $N_{O_2}(t_5)=5,8$;

$N_{O_2}(t_6)=6,5$; $N_{O_2}(t_7)=3,8$; $N_{O_2}(t_8)=5$.

2) $T_{cm}=673 \text{ K}$; $k_d=0,42 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$; $v_d=0,2$; $n=4,57$; $d_s'=0,56$.

Экспериментальные данные:

$t_0=0$; $t_1=15$; $t_2=33,7$; $t_3=48,6$; $t_4=63,6$;

$t_5=75,7$; $t_6=91,6$; $t_7=105$;

$N_{O_2}(t_0)=0$; $N_{O_2}(t_1)=3,7$; $N_{O_2}(t_2)=7,8$;

$N_{O_2}(t_4)=8,7$; $N_{O_2}(t_5)=9,0$; $N_{O_2}(t_6)=9,4$;

$N_{O_2}(t_7)=9,8$.

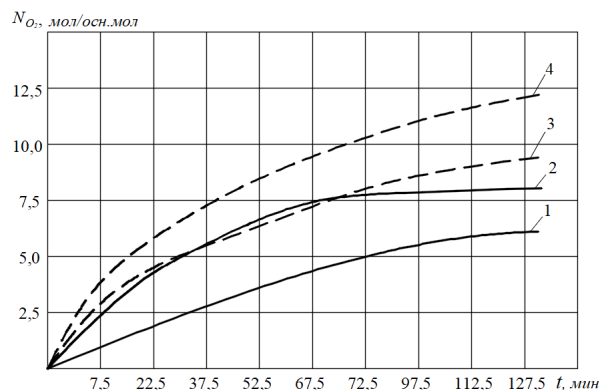


Рисунок – Моделирование кинетических кривых $N_{O_2}(t)$ для ПААСО-1 при $T_{cm}=623 \text{ K}$ (вариант 1) и $T_{cm}=723 \text{ K}$ (вариант 2)

Figure – Simulation of kinetic curves $N_{O_2}(t)$ for PAASO-1 at $T_{cm} = 623 \text{ K}$ (variant 1) and $T_{cm} = 723 \text{ K}$ (variant 2).

В обоих вариантах экспериментальные данные взяты из работы [11]. Расчеты кинетических кривых 1 и 2 на рисунке, соответствующих вариантам 1 и 2, получены путем решения дифференциального уравнения дробного порядка (6):

$$N_{O_2}(t) = N_{O_2}^\infty - \left(\tilde{N}_{O_2}(t) \right)^{-1/n} \quad (54)$$

где $N_{O_2}(t)$ представляется формулой (32).

Численные значения величин $\Gamma\left(\frac{v_d}{\tilde{n}-1}+1\right)$ и

$\Gamma\left(\frac{v_d \cdot \tilde{n}}{\tilde{n}-1}\right)$ получены с помощью формул (33),(35). Количество кислорода $N_{O_2}^\infty$, необходимое для окисления всех алифатических и ароматических групп ПААСО, равно

~ 24,1 моль O_2 /осн.моль ПААСО [2].

Для сравнения с решением дифференциального уравнения целого порядка, используемого в [2]:

$$\frac{dN_{O_2}(t)}{dt} = k_d \left(N_{O_2}^{\infty} - N_{O_2}(t) \right)^n, \quad n > 1 \quad (55)$$

которое легко интегрируется, являясь уравнением с разделяющимися переменными, и при начальном условии $N_{O_2}(t)|_{t=0} = 0$ имеет решение

$$N_{O_2}(t) = \left[(n-1)k_d \cdot t + \left(N_{O_2}^{\infty} \right)^{1-n} \right]^{\frac{1}{1-n}}, \quad (56)$$

На рисунке приведены также кривые 3 и 4, соответствующие решению (56) для вариантов 1 и 2, соответственно. Варианту 1 соответствуют экспериментальные данные «○», кривые 1 и 3, а варианту 2 – экспериментальные точки «Δ», кривые 2 и 4, при этом кривые 1 и 2 рассчитаны по формуле (54), а кривые 3 и 4 – по формуле (56).

Из рисунка 1 видно, что кривые 1 и 2 хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными, чего нельзя сказать о кривых 3 и 4. Тем самым подтверждается необходимость применения дробного дифференцирования и методов фрактального анализа для описания кинетики процессов термоокислительной деструкции полимерных расплавов.

Несмотря на то, что математический аппарат дробного интегро-дифференцирования (дробные производные и интегралы в смысле Римана-Лиувилля и Капуто) хорошо разработан, широкое применение дробных производных и интегралов сдерживалось из-за отсутствия ясной физической интерпретации. Уже произошел определенный сдвиг в понимании физической сути и толкования определенной дробной производной и дробного интеграла. Показано, что уравнения в дробных производных описывают эволюцию некоторой физической системы с потерями, при этом дробная часть показателя производной

указывает долю состояний системы, сохраняющихся за все время эволюции. Именно такой является фрактальная структура полимеров, часть которой теряется в процессе термоокислительной деструкции.

В отличие от традиционных способов описания системы на основе различных процедур усреднения, при которых происходит «стирание» микроскопического уровня, в концепции фрактала учитывается самоафинная (с различными коэффициентами самоподобия в разных направлениях) структура среды. Тем самым в рамках концепции фрактала объединяются микро-, мезо- и макроуровни описания системы. При этом фрактальный подход с использованием математического аппарата дробного дифференцирования дает адекватное описание кинетических кривых термоокислительного процесса полимеров с ясной физической интерпретацией дробного показателя как части макромолекулярного клубка, подвергающейся окислению в данном процессе.

Заключение

Наиболее подходящим для описания кинетических кривых $N_{O_2}(t)$ автозамедленного типа является уравнение в дробных производных, решение которого представляется степенной функцией от времени. Полученные результаты дают возможность с учетом химического строения полимера и физической структуры расплава в рамках фрактального анализа и дифференциальных уравнений дробного порядка корректно прогнозировать кинетические кривые для полимерных расплавов. Используемое дифференциальное уравнение кинетических кривых $N_{O_2}(t)$ не содержит эмпирических подгоночных параметров.

REFERENCES

1. **Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E.** // J.Balkan Tribologic. Association. 2005. V.11. №2. P. 239-245. (*in Russian*)
2. **Dolbin I.V., Kozlov G.V., Zaikov G.E.** Strukturnaya stabilizatsiya polimerov: fraktalnye modeli. – M.: «Akademiya Estestvoznaniya». 2007. – 328 s. (*in Russian*)
3. **Podlubny I.** Fractional Differential Equations Academic Press, 1999. 340 p. (*in Russian*)
4. **Kopelman R.** // V kn.: Fraktaly v fizike. Red. Petronero L. Tozatti E. – M.: Mir. 1988. S. 524-527 (*in English*)
5. **Bolotov V.N.** Annigilyatsiya pozitronov vo fraktalnyh sredah // Pisma v ZhTF. 1995. T.21. Vyp.10. S. 82-84. (*in Russian*)
6. **Kilbas A.A., Srivastava H.M., Trujillo J.J.** Theory and Applications of Fractional Differential Equations. ELSEVIER, 2006. 523 p. (*in English*)
7. **Kovarskaya B.M., Blyumenfeld A.B., Levantovskaya I.M.** Termicheskaya stabilnost geterocepyh polimerov. – M.: Himiya, 1977. – 263 s. (*in Russian*)
8. **Kozlov G.V., Temiraev K.B., Malamatov A.H.** // Himicheskaya promyshlennost. 1998. №4. S. 230-232. (*in Russian*)
9. **Shlyapnikov Yu.A., Kiryushkin S.G., Marin A.P.** Antiokislitel'naya stabilizatsiya polimerov. – M.: Himiya. 1986. – 256 s. (*in Russian*)
10. **Kozlov G.V., Burya A.I., Zaikov G.E., Povhan M.F.** // Ukrainskij himicheskij zhurnal. 2004. T.70. №2. S. 124-127 (*in Russian*).
11. **Kozlov G.V., Shustov G.B., Burmistr M.V., Korenyako V.A., Zaikov G.E.** // Voprosy himii i himicheskoy tekhnologii. 2004, №2, s.95-99 (*in Russian*).
12. **Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E.** In book: Chemical Reactions: Quantitative Level of Liquid and Solid Phase /Ed. Zaikov G., Jimenez A. New York: Nova Science Publishers, Inc.2004. Pp.103-114 (*in Russian*).
13. **Van Damme H., Levitz P., Bergaya F., Alkover J.F., Gatineau L., Fripiat J.J.** // Chem. Phys. 1986. V.85. №1. P.616-625 (*in English*).
14. **Dolbin I.V., Kozlov G.V., Mashukov N.I.** // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2002. №4. S.101-102 (*in Russian*)
15. **Janahmadov A.Kh., Javadov M.Y.** Sinergetics and Fractals in Tribology. – USA.: Springer, 2016. – 400 s. (*in English*)
16. **Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E.** In book: Physical Chemistry of Low and High Molecular Compounds / Ed.Zaikov G., Dalinkevich A. New York: Nova Science Publishers, Inc.2004. Pp. 107-118. (*in English*)
17. **Kozlov G.V., Shustov G.B., Zaikov G.E.** In book: Now Perspectives in Chemistry and Biochemistry // Ed.Zaikov G.New York; Nova Science Publishers, Inc.2002. Pp.11-17 (*in English*).
18. **Kozlov G.V., Batyrova H.M., Zaikov G.E.** In book: Reactions in Condensed Phases: Kinetics and Thermodynamics / Ed. Zaikov G., Lobo V. New York: Nova Science Publishers, Inc. 2003. Pp. 15-23 (*in English*).

Поступило:	14.04.2020
Доработано:	13.09.2021
Принято:	20.09.2021

О.А. Дышин и И.А. Габибов выражают благодарность Фонду Развития Науки
при Президенте Азербайджанской Республики за финансовую поддержку
(Грант № EIF -MQM-ETS-2020-1(35)-08\04\1-M-04

Thermal Balance of Internal Combustion Engines and Methods of Reducing Heat Losses

**M.Y. Javadov¹, V.S. Skrypnyk², B.V. Dolishniy², N.A. Volchenko³,
S.V. Nikiptchuk⁴, A.N. Vudvud⁵**

¹ *Azerbaijan Engineering Academy (Mardakan ave. 30, Baku, AZ1045, Azerbaijan)*

² *Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas (Karpatska st. 15, Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine)*

³ *Kuban State University of Technology (Moskovskaya st. 2, Bld. A, Krasnodar, 350072, Russia)*

⁴ *Lviv Polytechnic National University (Stepana Bandery st. 12, Lviv, 79013, Ukraine)*

⁵ *Odessa National Polytechnic University (Shevchenko ave. 1, Odessa, 65044, Ukraine)*

For correspondence:

Skrypnyk Vasiliy / e-mail: skripnik-vs07@ukr.net

Abstract

The paper focuses on the thermal balance of internal combustion engine systems, thermal energy loading and ways to reduce it. Factors influencing the energy loading of critical engine parts are highlighted: the ratio of areas of matte and polished surfaces taking part in heat exchange processes, the metal content of the parts and the heat conductivity factors of their materials. The influence of heat transfer coefficient in multi-layered resistance system is established: heat capacity, thermal heat conductivity and heat transfer. The choice of the engine energy mode is dictated by the conditions of optimum performance of the working process of the thermal strength of the parts, and it is therefore necessary to avoid both overheating and supercooling of engine.

Keywords: internal combustion engine, engine systems, resistance, heat-capacitance, thermal heat conduction, heat transfer.

DOI: 10.52171/2076-0515_2021_13_03_18_26

For citation:

Javadov M.Y., Skrypnyk V.S., Dolishniy B.V., Volchenko N.A., Nikiptchuk S.V., Vudvud A.N.
[Thermal Balance of Internal Combustion Engines and Methods of Reducing Heat Losses]
Herald of the Azerbaijan Engineering Academy,
2021, vol. 13, no. 3. Pp. 18 - 26 (in English)