

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ ПО ПОВЕРХНОСТИ ЭПОКСИДНОГО ПОЛИМЕРА. ПРОЦЕССЫ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ПРЕДПЛАМЕННОЙ ЗОНЕ

*Б. Я. Колесников, В. Л. Ефремов*

*(Алма-Ата)*

Исследование распространения пламен по поверхности полимеров — одна из наиболее важных задач теории горения и воспламенения этих материалов. Модели таких пламен требуют совместного решения сложной системы уравнений тепло- и массопереноса и химической кинетики, что неизбежно связано с принятием различного рода допущений и приближений, правильность которых далеко не всегда подтверждена экспериментально.

Проверить модели можно только путем сопоставления теоретической и экспериментальной структур пламен, поскольку такая интегральная характеристика системы, как скорость горения, сравнительно слабо зависит от параметров окружающей среды [1]. Поэтому очень важно найти экспериментальные распределения температур, составов и массовых скоростей в пламени, распространяющемся по поверхности различных полимеров.

Для развития теории большое значение имеет также выяснение доминирующего механизма переноса тепла от пламени к невоспламененному материалу. В случае мелкомасштабного горения обычно полагают, что тепло передается за счет теплопроводности либо по газовой, либо по конденсированной фазе. Определяющая роль того или иного механизма теплопереноса зависит от ряда факторов — в основном от толщины материала и концентрации окислителя в газовой фазе [1, 2].

Судя по имеющимся в литературе сведениям [1, 3], экспериментальные исследования структуры пламен в настоящее время неполны и охватывают весьма небольшой круг полимерных материалов. Данные для пламен, распространяющихся по поверхности карбонизирующихся при горении полимеров, практически отсутствуют.

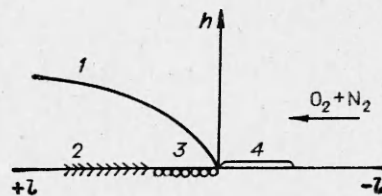
В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты исследования теплопереноса в предпламенной зоне при распространении пламени в противопотоке окислителя по поверхности эпоксидного полимера — типичного представителя карбонизирующихся полимеров.

**Экспериментальная часть.** Образцы полимера в виде пластин размерами  $170 \times 20 \times 3$  мм, приготовленные отверждением м-фенилендиаминном очищенной смолы ЭД-20, сжигали в горизонтальном положении в потоке окислительной смеси состава  $80\% \text{O}_2 + 20\% \text{N}_2$ , направленном в сторону, противоположную движению пламени, и имеющем линейную скорость 3 см/с. Пламя распространялось по верхней стороне образца (экспериментальная установка описана в [4, 5]).

Через несколько секунд после поджига по поверхности полимера начинает распространяться устойчивое пламя, имеющее ясно выраженный фронт. Если содержание кислорода в смеси уменьшить, то ровной устойчивой формы пламени не наблюдается — оно распространяется отдельными «языками». Поэтому в экспериментах использовался только указанный выше состав окислительной смеси.

Скорость распространения пламени определялась визуально и фотографическим методом. Локальные температуры в газовой фазе измерялись термопарами Pt—Pt/Rh (10% Rh) с диаметром нитей 100 мкм, которые покрывали пленкой проплавленного диоксида кремния. Термопары, имеющие П-образную форму, располагались неподвижно относительно горячей поверхности и движущегося фронта пламени, т. е. за каждый эксперимент получался профиль распределения температуры на одной высоте. Для измерения температур в ж-фазе использовали хромель-алюмелевые термопары с диаметром нитей 50 мкм, непосред-

Рис. 1. Структура поверхности эпоксидного полимера вблизи передней кромки пламени.  
 1 — фронт пламени; 2 — карбонизованная поверхность; 3 — зона интенсивного газовыделения; 4 — зона «расплава».



ственно вживленные в массу образца. Сигналы термопар регистрировались шлейфовым осциллографом Н-105. Привязка температурного поля к движущемуся пламени осуществлялась фотографическим методом, за начало координат принималась точка присоединения пламени к поверхности.

В описанных выше условиях скорость распространения пламени составляла  $1,12 \pm 0,05$  мм/с. Постоянная времени применяемых термопар равна 0,02 с и менее, т. е. погрешность измерения температуры определяется не инерционностью, а в основном размерами спая термопары. Наибольшая погрешность оценивается величиной  $\pm 75$  К в области максимального температурного градиента. Погрешность в определении расстояний составляла менее 0,1 мм.

Для определения роли теплопроводности к-фазы в теплопереносе впереди движущегося пламени измеряли времена задержки пламени перед его проскоком над пластинками из алунда или кварца различной толщины, вклеенными в образцы эпоксидного полимера. Установка для измерений описана ранее [5].

**Результаты и их обсуждение.** Структура поверхности горящего эпоксидного полимера вблизи передней кромки пламени и используемая движущаяся система координат показаны на рис. 1. Впереди пламени имеется зона «расплава» шириной  $\sim 1$  мм, выступающая над исходной поверхностью на 15—20 мкм. За ней внутри факела следует зона интенсивного газовыделения, хорошо видимая при наблюдении сверху. Здесь происходит бурная газификация полимера сопровождающаяся выделением из к-фазы большого количества газовых пузырьков диаметром до 100 мкм. В этой зоне шириной 0,4—0,5 мм карбонизация поверхности еще незначительна и скорость газификации определяется в основном свойствами образующегося кокса.

На рис. 2 показаны профиль волны горения и температурное поле в газовой и к-фазах при распространении пламени по поверхности образцов. Все температурные профили в газовой фазе проходят через максимум, положение которого определяет форму наиболее прогретого газового слоя. Несовпадение последнего с формой яркосветящейся волны горения указывает на сложную структуру пламени.

Зона максимальной температуры (1820—1870 К) расположена над видимым фронтом пламени, отступая несколько назад от точки присоединения его к поверхности. Здесь наиболее интенсивно протекает горение летучих продуктов разложения полимера и выделяется наибольшее количество тепла. Визуально эта зона наблюдается в виде слабо светящейся синей полоски, нависающей над желтоокрашенным ярким факелом волны горения. Очевидно, нагрев полимера под пламенем определяется теплопереносом из зоны максимальной температуры за счет теплопроводности по газовой фазе и излучения, и зона интенсивного газовыделения под пламенем составляет основную часть топлива, питающего пламя. Однако этот факт не объясняет механизма распространения пламени по полимеру.

В [6] выдвинуто предположение о том, что горючие продукты разложения полимеров, в частности ПММА, могут диффундировать вперед пламени через зазор между ним и поверхностью, образуя впереди пламени бедную горючую смесь, по которой и идет волна горения в газовой фазе. Но в случае эпоксидного полимера между пламенем и поверхностью видимого зазора не наблюдается. Это означает, что топливо

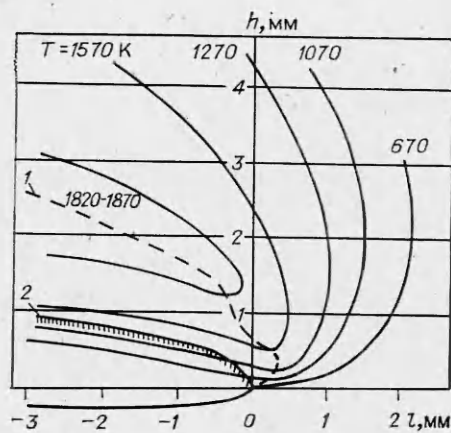


Рис. 2. Температурное поле при распространении пламени по поверхности эпоксидного полимера.  
1 — профиль наиболее прогретого газового слоя; 2 — видимая граница волны горения.

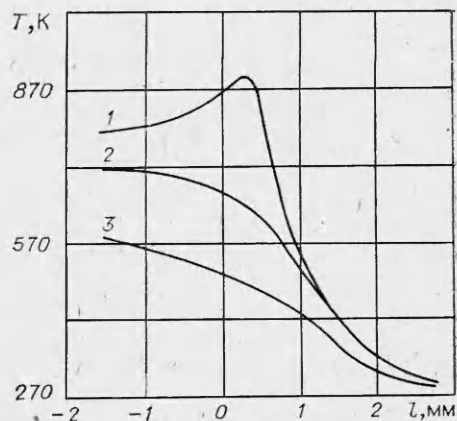


Рис. 3. Температурные профили вблизи поверхности.  
1 — газовая фаза,  $h = +0,1$  мм; 2, 3 — к-фаза,  $h = 0$  и  $-0,5$  мм ( $h$  — расстояние от поверхности).

для создания горючей смеси, по которой распространяется пламя, образуется именно в предпламенной зоне, и в ней необходимо исследовать процессы тепло- и массопереноса.

На рис. 3 приведены температурные профили вблизи поверхности в газовой и к-фазах. Начало подъема температуры отмечается на расстоянии 2,5—2,7 мм от передней кромки пламени. У границы пламени температура поверхности составляет 693 К, и далее наблюдается незначительный ее рост. Внутри фронта пламени происходит карбонизация поверхности, и термопара в к-фазе фактически измеряет температуру кокса.

В предпламенной области на расстоянии от границы пламени более 1 мм температура приповерхностного слоя газовой фазы растет с той же скоростью, что и температура поверхности полимера, и только ближе к пламени газовая фаза начинает прогреваться сильнее. Следовательно, поток тепла из газовой в к-фазу может быть замечен лишь на расстоянии менее 1 мм от передней кромки пламени. Характерно, что ширина зоны «расплава» перед пламенем также составляет около 1 мм.

На рис. 4 показаны профили горизонтальной и вертикальной составляющих тепловых потоков  $q$  в предпламенной зоне вблизи поверхности. Значения  $q$  получены методом графического дифференцирования соответствующих температурных профилей. Поток тепла, переносимый по приповерхностному слою к-фазы в сторону распространения пламени, значительно превышает тепловой поток, падающий из газовой фазы на поверхность полимера, т. е. прогрев невоспламененной части полимера осуществляется в основном за счет теплопроводности по к-фазе. Этот вывод подтверждается также результатами измерений времени задержки пламени перед его проскоком над негорючими перегородками, вклеенными в образцы эпоксидного полимера заподлицо с поверхностью. Пламя, прошедшее к перегородке, останавливается перед ней на определенный промежуток времени, зависящий от толщины и материала перегородки. Затем пламя проскакивает над перегородкой в центре в виде светящегося пятна диаметром около 1 мм и продолжает свое движение с той же скоростью, что и перед перегородкой, одновременно быстро распространяясь вширь и восстанавливая прямолинейную форму фронта.

Проскок пламени в центре объясняется краевыми потерями тепла в металлическую рамку-держатель образца, а наличие зависимости от материала перегородки определенно указывает на важную роль теплопроводности по к-фазе в теплопередаче от пламени к предпламенной

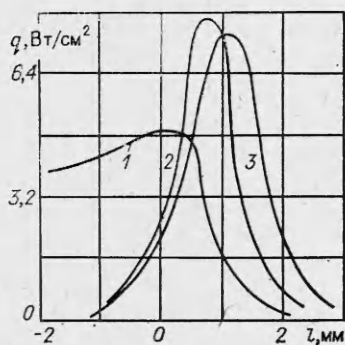


Рис. 4. Вертикальная (1) и горизонтальная (2, 3) составляющие тепловых потоков вблизи видимого фронта пламени.

1 — газовая фаза,  $h=+0,05$  мм; 2, 3 — к-фаза,  $h=0$  и  $-0,2$  мм.

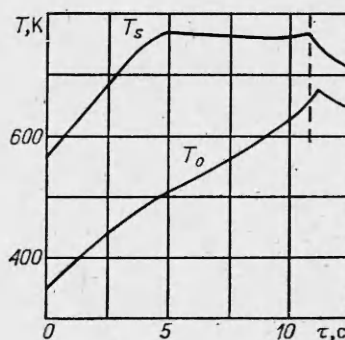


Рис. 5. Зависимость температуры от времени при проскоке пламени через алундовую перегородку (толщина перегородки 0,85 мм);  $\tau = 0$  соответствует моменту подхода пламени к перегородке. Штриховой линией отмечен проскок пламени.

зоне. При измерении температур поверхности эпоксидного полимера с помощью термопар, вживленных по обе стороны перегородок, оказалось (рис. 5), что после подхода пламени к перегородке температура на ее передней стороне заметно остается практически постоянной, а на тыльной стороне непрерывно растет до момента проскока [4, 6]. Предполагая, что в момент подхода пламени к перегородке температура на ее передней стенке скачком поднимается до постоянной величины  $T'_s$ , а проскок происходит в момент достижения на тыльной стороне перегородки температуры  $T'_0$ , процесс в первом приближении можно описать одномерным уравнением теплопроводности. Решение его с соответствующими граничными и начальными условиями для времени задержки пламени  $\tau$  перед перегородкой толщины  $d$ , изготовленной из материала с коэффициентом температуропроводности  $a$ , имеет вид [4]

$$\tau = \frac{(T'_s)^2}{\pi (T'_s - T'_0)^2} \cdot \frac{d^2}{a} = A \frac{d^2}{a}.$$

Следовательно, в случае доминирующей роли теплопроводности к-фазы в процессе теплопереноса впереди пламени зависимость времен задержки пламени перед перегородкой от ее толщины в координатах  $\tau - d^2$  изображается прямыми линиями, угловые коэффициенты которых обратно пропорциональны коэффициентам температуропроводности материалов перегородок. Обоснование применимости полученного соотношения для реальных условий распространения пламени по эпоксидному полимеру приведено в [5]. На рис. 6, 1, 2 представлены экспериментальные результаты для перегородок из алунда и кварца. Отношение угловых коэффициентов прямых равно 4,5, что очень близко к отношению коэффициентов температуропроводности кварца и алунда, равному 4,8. Таким образом, в настоящих экспериментах тепло от пламени к невоспламеняемому полимеру передается теплопроводностью к-фазы.

Рассчитанные величины тепловых потоков из газовой фазы внутри пламени могут быть заниженными вследствие отложения сажи на спае термопары, что приводит к понижению его температуры по отношению к истинной температуре пламени. Однако общая тенденция заключается в том, что потоки тепла в газовой фазе с увеличением расстояния от поверхности возрастают и проходят через максимум. Наибольший тепловой поток над передней кромкой пламени достигается на высоте 0,7 мм и составляет 16 Вт/см<sup>2</sup>, но это тепло расходуется на нагрев не полимера, а продуктов его газификации и окислительной смеси.

На рис. 7 показано распределение температур в газовой и к-фазах по вертикальной координате в разных точках относительно факела.

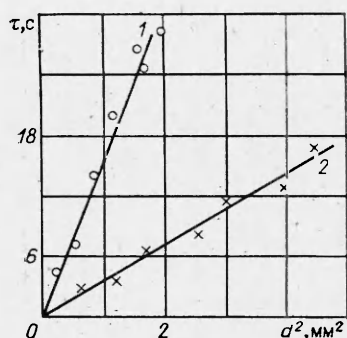


Рис. 6. Зависимость времени задержки от толщины перегородки.

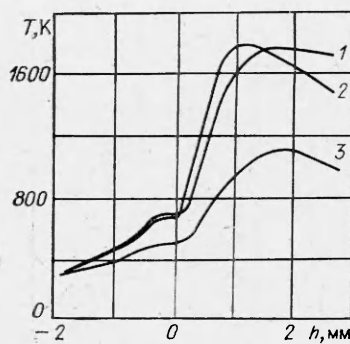


Рис. 7. Температурные профили в газовой и κ-фазах в различных вертикальных сечениях.

l, мм: 1 — 1, 2 — 0, 3 — 1.

Сопоставляя кривые 1 и 2, видим, что для одной и той же высоты над поверхностью температура внутри пламени заметно ниже, чем над его кромкой, хотя температура поверхности одинакова в обоих случаях. Это связано с затратой тепла на нагрев и пиролиз (с сажеобразованием) выделяющихся летучих продуктов газификации, переносимых к зоне пламени. При выходе из видимого пламени на высоте более 1 мм разница в температурах уменьшается; и далее температура над пламенем становится выше, чем у его кромки, что соответствует местонахождению зоны максимальной температуры.

Обращает на себя внимание наличие небольших горизонтальных площадок на температурных профилях в приповерхностном (толщиной 0,2—0,25 мм) слое κ-фазы (см. рис. 7). Эти площадки наблюдаются как внутри видимого пламени, так и в зоне «расплава» предпламенной области. Следовательно, вертикальная составляющая теплового потока от поверхности в глубь κ-фазы в зоне «расплава» равна нулю, что вновь говорит о доминирующей роли теплопроводности κ-фазы в нагреве невоспламененного полимера. Кроме того, существование таких площадок свидетельствует о протекании фазовых переходов или химических превращений.

Для сетчатых сшитых полимеров истинное плавление без разрыва химических связей невозможно. Объем же продуктов разложения (даже без учета газовыделения) чаще всего превышает объем исходного полимера. По-видимому, этим объясняется подъем уже остывшей части «расплава» над поверхностью неизмененного полимера. На погашенных, не полностью сгоревших образцах под микроскопом можно определить глубину «проплавленного» слоя. Оказалось, что этот слой быстро достигает толщины ~1 мм и продолжается также под фронтом видимого пламени. В более глубоких слоях уменьшается разность температур для различных расстояний от точки присоединения пламени к поверхности (см. рис. 7). Поскольку под пламенем доступ окислителя к поверхности полимера, находящейся под слоем кокса, сильно затруднен, можно считать, что там протекают преимущественно эндотермические реакции пиролиза. Тогда наличие горизонтальных площадок на температурных профилях в приповерхностном слое κ-фазы впереди пламени свидетельствует о возможном протекании в этой области экзотермических процессов.

Следовательно, в приповерхностном слое (толщиной 0,2—0,25 мм) зоны «расплава», т. е. впереди пламени, происходит, по-видимому, экзотермическое разложение полимера с участием окислителя. Выяснение роли этого процесса в генерации газообразного топлива в предпламенной зоне требует дальнейших исследований, однако осуществимость его, ввиду свободного доступа кислорода к поверхности зоны «расплава» и наличия высоких температур, сомнений не вызывает. Действительно,

выполненный дифференциальный термографический анализ процессов, протекающих в пленке эпоксидного полимера толщиной 0,2 мм при медленном нагреве на воздухе, показал, что интегральный экзотермический эффект в диапазоне температур 298—673 К составил  $\sim 8,4 \cdot 10^6$  Дж/кг, т. е. заметную долю полной теплоты сгорания полимера.

Таким образом, в настоящей работе показано, что пламя и сопряженная с ним  $\kappa$ -фаза горящего эпоксидного полимера в целом обладают сложной структурой. Источником топлива для распространения пламени по поверхности эпоксидного полимера служит предпламенная зона, в которую тепло от пламени поступает преимущественно за счет теплопроводности  $\kappa$ -фазы. В процесс газификации полимера в предпламенной зоне, по-видимому, существенный вклад вносят экзотермические окислительные процессы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. C. Fernandez-Pello, T. Hirano. Combust. Sci. and Technology, 1983, 32, 1—4, 1.
2. В. М. Лалаян, Н. А. Халтуринский, Ал. Ал. Берлин. Высокомолекулярные соединения, 1979, А21, 5, 1139.
3. Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
4. В. Л. Ефремов, Б. Я. Колесников.— В кн.: Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980.
5. В. Ya. Kolesnikov, V. L. Efremov, A. B. Kolesnikov e. a.— In.: Progress in Astronautics and Aeronautics. V. 88. N. Y., 1983.
6. S. R. Ray, J. Glassman. Combust. Sci. and Technology, 1983, 32, 1—4, 33.

Поступила в редакцию 21/1 1985,  
после доработки — 31/III 1986

#### ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ПХА

*Л. А. Ажерман, Э. Д. Кузнец, В. Г. Козлова,  
Б. М. Маевская*

(Москва)

В последнее время соли хлорной кислоты нашли новое применение в качестве ростстимулирующих добавок к кормам сельскохозяйственных животных [1]. По своей природе все соли хлорной кислоты — энергичные окислители, и широкое применение их, в частности перхлората аммония (ПХА), в сельском хозяйстве ограничено из-за их пожаро- и взрывоопасности в смеси с органическими веществами. В связи с этим возникла проблема создания на основе солей хлорной кислоты новых пожаро- и взрывобезопасных препаратов для интенсификации откорма сельскохозяйственных животных.

Одно из направлений в решении этой задачи — флегматизация кристаллов ПХА различными добавками. Первоочередное требование, предъявляемое к флегматизирующим добавкам, — их безвредность для внутреннего употребления. Поэтому исследовались хлориды натрия, магния, кальция и некоторые другие, присутствующие в кормах и воде.

В качестве одного из основных критериев безопасности полученной системы принята чувствительность к взрывчатому разложению при механическом (удар, трение) и тепловом (температура вспышки) инициировании. Для моделирования экстремально неблагоприятных условий (системы окислитель — горючее) в смеси вводили легкоокисляемое органическое вещество  $C_{12}H_{22}O_{11}$  — сахарная пудра (СП) — в количестве, соответствующем нулевому кислородному балансу. На чувствительность к удару образцы испытывали на приборе К-44-11 по ГОСТу 4545-80,