

источника величина МЭВ равна произведению интенсивности источника  $Q_{\min}$  на его длину, а для точечного источника величины  $Q_{\min}$  и МЭВ совпадают. Значения эффективных кинетических параметров определяли неизотермическим термографическим методом [10]. Получены значения  $E = 2,07 \cdot 10^5$  Дж/моль;  $(Q_x k_0)_1 = 4,18 \cdot 10^{15}$  Дж/(кг · с) и  $E_2 = 1,61 \times 10^5$  Дж/моль;  $(Q_x k_0)_2 = 2,1 \cdot 10^{13}$  Дж/(кг · с) (в пересчете на начальную толщину окисной пленки). Для порошков титана измерены методом неограниченного цилиндрического слоя [11] величины  $\lambda_1 = 1,13 \cdot 10^{-1}$  Дж/(м · с · К),  $\lambda_2 = 5,43 \cdot 10^{-1}$  Дж/(м · с · К). Тогда, согласно (13),  $Q_{\min} = 1,5 \cdot 10^{-2}$  и  $1,76 \cdot 10^{-1}$  Дж/м для титана № 1 и 2 соответственно. Полученные расчетные значения  $Q_{\min}$  ввиду принятых допущений (отсутствие фильтрационных или диффузионных затруднений и торможения реакции слоем окисной пленки) ниже определенных экспериментально, тем не менее (13) дает возможность оценить величину МЭВ.

Не исключено, что соотношения (13), (17) применимы и для определения МЭВ газовзвесей, когда массоперенос окислителя к поверхности частиц не затруднен, а время воспламенения столь мало, что движением частиц газовзвеси можно пренебречь. Так, определенная экспериментально величина МЭВ стехиометрической газовзвеси порошка титана № 1 равна  $4 \cdot 10^{-7}$  Дж. При расстоянии между электродами порядка  $10^{-3}$  м это соответствует интенсивности линейного источника  $4 \cdot 10^{-4}$  Дж/м. Расчет по (13) при  $\lambda \approx 1,25 \cdot 10^{-1}$  Дж/(м · с · К),  $c = 0,84 \cdot 10^3$  Дж/(кг · К) дает  $Q_{\min} \approx 3,39 \cdot 10^{-4}$  Дж/м.

Поступила в редакцию 5/IV 1982

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Предупреждение внезапных воспламенений порошков и взрывов газодисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975.
2. А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 1963, 148, 1.
3. У. И. Гольдшлегер, В. В. Барзыкин, Т. П. Ивлева. ФГВ, 1973, 9, 5.
4. У. И. Гольдшлегер, К. В. Прибыткова, В. В. Барзыкин. ФГВ, 1973, 9, 1.
5. Ф. Боуден, А. Поффе. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах. М.: ИЛ, 1955.
6. Теория горения и взрыва. М.: Наука, 1981.
7. Г. Карслоу, Д. Егер. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964.
8. И. И. Рыкалин. Расчеты тепловых процессов при сварке. М.: Машгиз, 1951.
9. В. Т. Монахов. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979.
10. В. А. Грива, В. И. Розенбанд. ЖФХ, 1980, 54, 10.
11. В. А. Осипова. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. М.: Энергия, 1969.

### КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГОРЕНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРОВ В ЗАЗОРЕ

Н. Н. Бахман, Б. Н. Кондриков, С. О. Раубель

(Москва)

В [1—3] изучено горение на открытом воздухе пленок полиметилметакрилата (ПММА) и полиэтилена, нанесенных на медные проволоки и стеклянные нити. При заданных условиях опыта всегда имеется некоторая толщина пленки  $\Delta = \Delta_{кр}$ , такая, что при  $\Delta < \Delta_{кр}$  пламя вдоль пленки не распространяется. Изучена зависимость  $\Delta_{кр}$  и критической скорости распространения пламени  $w_{кр}$  от природы полимера, теплофизических свойств и диаметра подложки, направления горения и начальной температуры образца и окружающего воздуха.

В данной работе определены  $\Delta_{кр}$  и  $w_{кр}$  для полимерных пленок на медных проволоках, натянутых по оси стеклянных трубок различного диаметра, заполненных атмосферным воздухом (оба конца трубки открыты). Такая задача моделирует горение полимерных пленок в зазорах.

Опыты проведены с пленками ПММА и нитроцеллюлозы (пироксилин (ПК) № 1). Это позволяет в известной мере оценить влияние собственного окислителя, содержащегося в молекуле полимера, на величины  $\Delta_{кр}$  и  $w_{кр}$ . Значение стехиометрического коэффициента  $\alpha_0$  [4] для ПММА составляет 0,143, для ПК — 0,672.

Для опытов взяты медные проволоки марки МП диаметром 400 мкм. Проволоки предварительно очищались от окисной пленки разбавленной азотной кислотой с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой. Пленки наносились кисточкой из раствора полимера (2—3%) в смеси ацетона с дихлорэтаном, взятых в соотношении 4:1. Каждый слой (толщиной ~5 мкм после удаления растворителя) сушился в течение 20 мин, после нанесения последнего слоя образец сушился 24 ч.

Использовались трубки из молибденового и кварцевого стекла внутренним диаметром 5 ÷ 32 и длиной 200 мм. Проволоки с полимерным покрытием натягивались по оси трубки с помощью специального центрирующего устройства. С одного конца трубка оканчивалась конусной воронкой, где и проводилось поджигание пленки с помощью электроспиралей. Если горение затухало на цилиндрическом участке или вблизи стыка конуса и трубки, это рассматривалось как свидетельство невозможности горения пленки данной толщины в трубке данного диаметра. Критическая толщина пленки, способной гореть в данных условиях, определялась как

$$\Delta_{кр} = (\Delta_+ + \Delta_-)/2,$$

где  $\Delta_+$  — минимальная толщина, при которой горение распространяется по всей длине образца;  $\Delta_-$  — максимальная толщина, при которой горение затухает, не дойдя до конца образца.

В трубках диаметром больше 10 мм скорость пламени вдоль образца измерялась с помощью тонких перегорающих проволочек и шлейфового осциллографа. В узких трубках из-за теплотерь от факела пламени в стенки трубки проволочки перегорали не во всех случаях. Поэтому скорость пламени определялась с помощью секундомера по времени прохождения пламенем контрольных меток. Критическая скорость пламени вблизи предела затухания определялась как  $w_{кр} = w(\Delta_{кр})$ . Исходя из критической скорости пламени вдоль поверхности образца, рассчитывалась критическая нормальная скорость горения  $u_{кр} \approx \Delta_{кр} w_{кр}/L$ , где  $L$  — длина зоны пиролиза полимерной пленки на погашенных образцах. Все опыты проведены с вертикальными образцами.

На рис. 1 показана зависимость  $\Delta_{кр}$  от диаметра трубки  $D$ . Если  $D > 15 \div 20$  мм, то величина  $\Delta_{кр}$  такая же, как при горении на открытом воздухе ( $D \rightarrow \infty$ ). Однако при  $D < 15$  мм  $\Delta_{кр}$  начинает расти по мере уменьшения диаметра трубки — сначала медленно, а затем все быстрее. Так, например, при горении пленок ПК снизу вверх при уменьшении диаметра трубки от 11 до 10 мм величина  $\Delta_{кр}$  возростала от 45 до 68 мкм.

Зависимость  $w_{кр}(D)$  показана на рис. 2. При больших  $D$  величина  $w_{кр}$  такая же, как при горении на открытом воздухе, а при  $D < 12 \div 15$  мм  $w_{кр}$  начинает быстро снижаться по мере уменьшения диаметра трубки. Значение  $D = 10 \div 12$  мм, при котором начинается быстрый рост  $\Delta_{кр}$  и существенное падение  $w_{кр}$ , коррелирует с шириной факела пламени при горении образца на открытом воздухе (для пленок ПК эта ширина составляет 7—10 мм).

Отметим, что при распространении пламени сверху вниз  $\Delta_{кр}$  для пленок ПК примерно вдвое меньше, чем для пленок ПММА. Напротив,  $w_{кр}$  для пленок ПК в 4,5—6,0 раз больше, чем для пленок ПММА (см. рис. 2). Более высокую горючесть ПК естественно связать со значительно более высоким содержанием окислителя в молекуле ПК.

Для пленок ПК изучено влияние направления горения. Из сопоставления кривых на рис. 1 следует, что в широких трубках и на открытом воздухе вверх могут гореть более тонкие пленки. Такой результат пред-

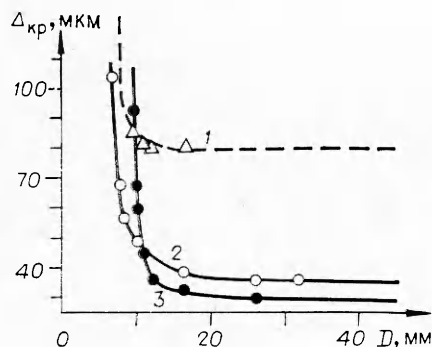


Рис. 1. Влияние диаметра стеклянной трубки на критическую толщину полимерных пленок пироксилина на медных проволоках, натянутых по оси трубки.

1 — ПММА, горение сверху вниз; ПК: 2 — горение сверху вниз; 3 — горение снизу вверх.

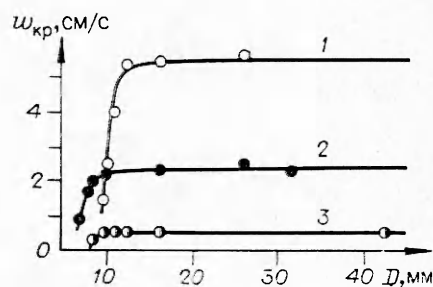
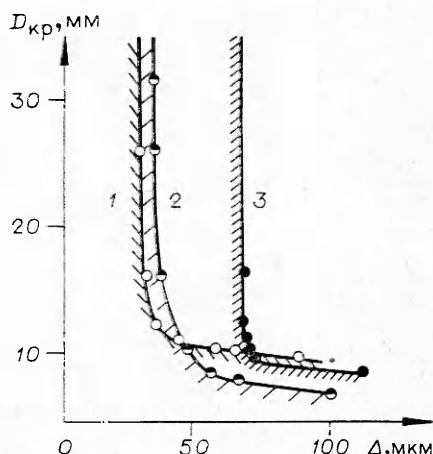


Рис. 2. Влияние диаметра стеклянной трубки на критическую скорость пламени.

1 — ПК, горение снизу вверх; 2 — ПК, горение сверху вниз; 3 — ПММА, горение сверху вниз.

Рис. 3. Влияние толщины полимерной пленки на критический диаметр стеклянной трубки.

1 — ПК, горение снизу вверх; 2 — ПК, горение сверху вниз; 3 — ПММА, горение сверху вниз.



ставляется естественным, так как при горении снизу вверх факел пламени омывает еще не воспламенившуюся пленку и нагревает ее. Однако при  $D \leq 11$  мм более тонкие пленки могут гореть вниз. Отметим, что при  $D \approx 10$  мм пересекаются и соответствующие кривые  $w_{кр}(D)$  (см. рис. 2, 1, 2).

Критические значения  $\Delta$ ,  $w$  и  $L$  приведены в таблице. Последняя величина измеряется менее надежно, чем две первых. Начало измерения — тонкое колечко, возникающее на пленке полимера в момент подхода пламени к данной точке, видно хорошо. Положение участка прекращения газификации, исчезновения пленки полимера менее определено. Можно заметить, однако (см. таблицу), что длина участка газификации определяется в основном исходной толщиной полимерной пленки: при горении сверху вниз  $L/\Delta_{кр} = 45 \div 47$ . При горении снизу вверх  $L/\Delta_{кр} \sim \sim 80$ , но при уменьшении зазора убывает, приближаясь к 50.

Прежде чем перейти к обсуждению результатов, необходимо сделать следующее замечание. На рис. 1 показано, каким образом изменение диаметра трубки, в которой горит образец, влияет на наименьшую толщину пленки, способной к горению. Однако имеет смысл и другая постановка задачи. Можно взять пленку определенной толщины и проследить, при каком диаметре трубы  $D_{кр}$  эта пленка перестанет гореть. Такая анаморфоза представлена на рис. 3. Правее и выше кривых горение устойчиво, а левее и ниже — затухает. Из рис. 3 следует, что толстые полимерные пленки, при горении которых выделяется сравнительно много тепла, могут гореть в относительно узких трубах. Наоборот, тонкие пленки могут гореть только в широких трубах, а очень тонкие пленки не горят даже на открытом воздухе (т. е. при  $D_{кр} \rightarrow \infty$ ). С точки зрения техники безопасности величина  $D_{кр}$  при горении полимерных пленок аналогична гасящему диаметру при горении газовых смесей в каналах.

Материал пленки и направление горения	$D$ , мм	$\sigma^*$ , мм	$\Delta_{кр}$ , мкм	$w_{кр}$ , см/с	$L$ , мм	$\frac{L}{\Delta_{кр}}$	$\rho u_{кр} \Delta_{кр} \cdot 10^4$ , г/(см·с)
ПК, горение сверху вниз	$\infty$	$\infty$	36	2,4	1,60	44	3,36
	31,7	15,6	36	2,3	1,58	44	3,35
	26,0	12,8	36	2,5	1,62	45	3,56
	16,2	7,9	38	2,3	1,50	39	3,82
	10,2	4,9	48	2,2	2,70	56	3,20
	8,4	3,9	57	2,0	2,60	46	4,25
	7,9	3,7	68	1,8	3,05	45	4,67
	6,8	3,1	104	0,90	4,35	42	3,80
ПК, горение снизу вверх	$\infty$	$\infty$	30	5,6	2,35	78	3,84
	26,0	12,8	30	5,6	2,20	73	4,23
	16,2	7,9	32	5,4	2,61	81	3,89
	12,3	5,9	36	5,3	2,86	79	4,18
	11,0	5,3	45	4,0	3,17	70	4,59
	10,2	4,8	60	2,5	3,55	59	4,35
	10,0	4,7	68	2,2	3,84	56	4,36
	9,6	4,5	93	1,5	4,62	50	4,69
ПММА, горение сверху вниз	$\infty$	$\infty$	71	0,519	3,30	46	0,80
	16,2	7,8	71	0,515	—	—	—
	12,3	5,9	70	0,518	3,25	46	0,78
	11,0	5,2	72	0,516	—	—	—
	10,2	4,8	73	0,509	3,47	48	0,78
	9,6	4,4	75	0,502	3,75	50	0,75
	8,4	3,9	117	0,311	5,08	43	0,84

\*  $\sigma$  — зазор между поверхностью образца и стенкой трубки.

Рассмотрим вопрос о критерии устойчивости горения полимерных пленок. В [1] показано, что критерий из [5]

$$\rho u_{кр} \Delta_{кр} = \text{const} \quad (1)$$

(где  $\rho$  — плотность полимерной пленки) характеризует связь между критическими толщиной пленки и нормальной скоростью горения для пленок на медных проволоках и стеклянных нитях, горящих на открытом воздухе.

Нужно отметить, что аналогия между критерием устойчивости горения гомогенных газовых смесей [5] и полимерных пленок (1) заранее отнюдь не была очевидной. Действительно, гомогенные газовые смеси горят в кинетическом режиме, а пленки типичных полимеров в диффузионном. Имеются существенные различия в геометрии задачи: при горении пленок факел пламени снаружи окружен холодным воздухом, а сама пленка нанесена на подложку, которая в одних случаях служит стоком тепла, а в других, напротив, подводит тепло к пленке. При горении газовых смесей имеется лишь внешняя стенка, которая отводит тепло от периферийных слоев газовой смеси.

Опыты, проведенные в данной работе, показывают, что критерий (1) применим и к горению образцов в трубах. Так, из таблицы следует, что для пленок ПК при изменении диаметра стеклянной трубки от 32 до 7 мм, а также направления горения  $\Delta_{кр}$  меняется в 3,5 раза,  $w_{кр}$  — в 6 раз,  $L$  в 3 раза, а  $\rho u_{кр} \Delta_{кр}$  только в 1,5 раза. Величина  $\rho u_{кр} \Delta_{кр}$  для пленок ПК на медных проволоках в стеклянных трубках лежит в пределах  $(3,3 \div 4,7) \cdot 10^{-4}$  г/(см·с), что согласуется со значением  $(3,0 \div 5,5) \cdot 10^{-4}$  г/(см·с), полученным нами ранее для пленок ПК, коллоксилина и смесей его с дибутилфталатом на медных проволоках при горении на открытом воздухе (сверху вниз, горизонтально и снизу вверх). Для пленок ПММА при  $D = 16 \div 8$  мм  $\rho u_{кр} \Delta_{кр} = (0,75 \div 0,84) \cdot 10^{-4}$  г/(см·с), что согласуется со значением  $(0,7 \div 1,1) \times 10^{-4}$  г/(см·с), полученным в [1] для пленок ПММА на медных про-

водах и стеклянных нитях различного диаметра при горении в свободном объеме.

Можно заключить, что критерий (1) удовлетворительно описывает устойчивость горения полимерных пленок как при варьировании теплообмена между пленкой и подложкой (за счет изменения диаметра и теплофизических свойств подложки), так и при изменении теплообмена между факелом и внешней стенкой. Выше отмечалось, что при диффузионном горении полимеров в зазоре, помимо обычной для горения критической величины  $\Delta_{кр}$  — наименьшей толщины слоя, при которой пламя способно к устойчивому распространению, существует еще одна критическая величина  $\sigma_{кр} \sim D_{кр}/2$  — наименьший при данном значении  $\Delta > \Delta_{кр}$  размер зазора, при котором не происходит затухания.  $\sigma_{кр}$  уменьшается при увеличении  $\Delta$ , асимптотически приближаясь к некоторой предельной величине, практически не зависящей от толщины пленки. При горении сверху вниз для пироксилина  $\sigma_{пр} \simeq 3,5$  мм, для ПММА  $\sigma_{пр} \simeq 4,0 \div 4,5$  мм. При горении снизу вверх для пироксилина  $\sigma_{пр} \simeq 4,5 \div 5,0$  мм. В таких же соотношениях друг к другу находятся при достаточно малых зазорах и величины  $\Delta_{кр}$ .

В противоречии с обычной для горения в свободном объеме картиной пламя распространяется сверху вниз легче (при меньшей толщине слоя либо при меньшем зазоре), чем снизу вверх. Это необычное влияние направления распространения пламени настолько значительно, что даже ПММА сверху вниз горит устойчивее, чем пироксилин снизу вверх.

Причины этого парадоксального эффекта нуждаются в дальнейшем исследовании. Можно, в частности, предположить, что охлаждение факела пламени стенки трубки должно сильнее сказаться на распространении пламени вверх, так как в этом случае величина  $\Delta_{кр}$  и скорость пламени сильно зависят от прогрева полимерной пленки продуктами сгорания. Далее, рост гидравлического сопротивления трубки по мере уменьшения ее диаметра также может по-разному влиять на распространение пламени вверх и вниз. Наконец, следует принять во внимание, что при горении сверху вниз нижняя активная зона пламени движется навстречу направленному снизу вверх конвективному потоку свежего воздуха. При горении снизу вверх направления потоков одинаковы, и доступ воздуха в активную зону затруднен.

Из таблицы следует, что, несмотря на разброс в значениях  $\rho u_{кр} \Delta_{кр}$ , имеется определенная тенденция к увеличению ее по мере уменьшения зазора  $\sigma$ . Так, при горении пленок ПК вверх при переходе от свободного объема к трубке диаметром 9,6 мм  $\rho u_{кр} \Delta_{кр}$  увеличивается примерно на 20%. Возможно, это связано с изменением структуры диффузионного пламени вблизи предела затухания. Согласно существующим представлениям, устойчивость диффузионного пламени в значительной мере определяется процессами, протекающими на передней кромке («носике») пламени. Поскольку газификация полимера и смешение газообразных компонентов начинаются еще в зоне прогрева, в носике пламени реагирует гомогенная смесь.

Обычно полагают, что вдали от предела горения состав гомогенной смеси в носике пламени близок к стехиометрическому ( $\alpha = 1$ ) так же, как соотношение компонентов, реагирующих в остальных зонах диффузионного пламени. Не исключено, однако, что вблизи предела состав гомогенной смеси в носике пламени отклоняется от  $\alpha = 1$ . Поскольку вблизи предела размеры факела и скорость горения уменьшаются, гомогенная смесь в носике пламени может оказаться разбавленной воздухом. Разбавление еще больше снижает скорость горения вплоть до затухания в момент, когда состав смеси в носике пламени будет соответствовать нижнему (бедному) концентрационному пределу горения (при наличии теплопотерь).

Если помножить критическую массовую скорость горения чистого горючего  $\rho u_{кр}$  на величину  $(n_* + 1)$ , где  $n_*$  — отношение массы воздуха к массе горючего на нижнем пределе горения, то получим критическую

массовую скорость горения смеси: продукты газификации полимера — воздух. Если гашение полимерных пленок в трубах происходит на нижнем пределе, т. е. если выполняется соотношение  $\rho u_{кр}(n_* + 1)\Delta_{кр} = \text{const}$ , то уменьшение  $n_*$  по мере уменьшения  $\sigma$  и соответствующего роста теплопотерь должно компенсироваться ростом  $\rho u_{кр}\Delta_{кр}$ , как это наблюдается на опыте. При определении концентрационных пределов горения в гомогенных газовых смесях установлено, что при достаточно малом диаметре трубы уменьшение диаметра приводит к сужению пределов горения и, в частности, к увеличению содержания горючего на нижнем пределе. Соответственно  $n_*$  уменьшается.

Из таблицы следует, что величина  $\rho u_{кр}\Delta_{кр}$  для ПК в 4—6 раз больше, чем для ПММА. Для  $\rho u_{кр}(n_* + 1)\Delta_{кр}$  эта разница значительно уменьшается. Действительно, согласно [6], на нижнем пределе эквивалентное отношение  $\Phi_* = 1/\alpha = n_{ст}/n_*$  (где  $n_{ст}$  — отношение массы воздуха к массе горючего в стехиометрической смеси) слабо зависит от природы горючего [6]:

$$\Phi_* = 0,5 + 0,015N_c, \quad (2)$$

где  $N_c$  — число атомов углерода в молекуле.

Приняв в первом приближении, что как для паров метилметакрилата (при пиролизе ПММА образуется почти исключительно мономер), так и для продуктов газификации ПК  $\Phi_* \simeq 0,6$ , получим ( $n_* + 1$ ): ПММА — 14,8; ПК — 4,7. Тем самым величина  $\rho u_{кр}(n_* + 1)\Delta_{кр}$  для ПК будет лишь в 1,5—2 раза больше, чем для ПММА.

В заключение сделаем следующее замечание. В [7] изучалось распространение пламени вдоль поверхности цилиндрических зарядов баллиститного пороха, помещенных соосно с зазором  $\sigma$  в цилиндрическую трубку, открытую с верхнего конца, у которого производилось поджигание (нижний конец трубки был закрыт). В этом случае по мере уменьшения  $\sigma$  скорость пламени сначала не зависела от  $\sigma$ , но затем начинала быстро возрастать, проходила через максимум  $w_m$  при некотором очень малом значении  $\sigma = \sigma_m$  и снижалась до  $w = u$  (где  $u$  — нормальная скорость горения). При атмосферном давлении  $w_m$  в 12 раз превышала скорость горения для свободно стоящего заряда и достигалась при  $\sigma_m = 0,3$  мм. Можно полагать, что качественные различия в форме кривой  $w(\sigma)$  для зарядов баллиститного пороха [7] и для пленок ПК на проволоках (см. рис. 2) связаны с резкими различиями в «плотности заряжения» в опытах [7] и данной работы. Если характеризовать плотность заряжения отношением площадей поперечного сечения горючего и зазора, то в [7] оно находится в пределах от 0,3 до 8, а в данной работе — от  $6 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$ . Поэтому можно считать, что в условиях данной работы доминирующую роль играло охлаждение факела пламени за счет теплоотдачи в оболочку. Это приводило к снижению скорости пламени при уменьшении  $\sigma$ . Напротив, в [7] доминирующую роль играл рост скорости пламени, связанный с увеличением скорости продуктов сгорания в зазоре по мере уменьшения  $\sigma$ . Лишь при очень малых  $\sigma$  теплоотдача в оболочку начинала снижать  $w$ , с чем и связано появление максимума на кривой  $w(\sigma)$  [7].

Поступила в редакцию 3/VIII 1982

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Алдабаев, Н. Н. Бахман, Б. Н. Кондриков и др. Докл. АН СССР, 1978, 241, 5, 1109.
2. Л. Н. Алдабаев, Н. Н. Бахман, Б. Н. Кондриков и др. — В кн.: Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980.
3. N. N. Bakhman, L. I. Aldabaev, B. N. Kondrikov et al. Comb. Flame, 1981, 41, 1, 17.
4. Н. Н. Бахман. ФГВ, 1968, 4, 1, 16.
5. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
6. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
7. Н. Н. Бахман. ЖФХ, 1961, 35, 4, 848.