

При изучении процессов горения ПА-6 обнаружено, что на поверхности полимера образуется карбонизованный слой. Это согласуется с данными [5], где показано, что полиамиды на воздухе легко подвергаются термоокислительной деструкции при 140°C и выше. При увеличении начальной температуры T_0 скорость горения ПА-6 растет. При введении добавок смеси ПЭР с АФ степень карбонизации возрастает и скорость разложения резко понижается.

В таблице приведены значения скоростей линейного пиролиза ($v_{\text{л.п.}}$) и оплавления ($v_{\text{опл}}$) в потоках аргона и воздуха, а также значения кислородного индекса полиамида-6 с добавками. Как следует из таблицы, карбоновые кислоты не влияют на скорость оплавления и горючесть ПА-6. Эффективными добавками являются пентаэритрит и смесь пентаэритрита с аммонием фосфорно-кислым однозамещенным, которые значительно понижают скорость линейного пиролиза и повышают кислородный индекс ПА-6. Это происходит вследствие образования мелкопористого негорючего пенококса со степенью вспенивания 2,0—2,2.

Таким образом, исследованиями показано, что кислород является коксообразующим реагентом. Высокая огнестойкость композиции на основе полиамида-6, содержащего смесь пентаэритрита с аммонием фосфорно-кислым, обусловлена появлением вспененного коксового слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Жубанов, Т. Х. Довличин, К. М. Гибов. Высокомолекулярные соединения, 1975, 17Б, 10, 746.
2. А. Г. Гальченко, Н. А. Халтуринский, А. А. Берлин. Высокомолекулярные соединения, 1980, 22А, 1, 16.
3. К. М. Гибов, М. Н. Абдикаримов, Б. А. Жубанов. Высокомолекулярные соединения, 1978, 20А, 12, 2688.
4. D. E. Stuetz, A. H. Diedwardo, F. Zitomer a. o. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1975, 13, 3, 585.
5. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина. Высокомолекулярные соединения, 1961, 3, 1, 21.

УДК 536.46

РЕЖИМЫ СВЕТОВОГО ГОРЕНИЯ

Э. Н. Руманов

(Черноголовка)

1. В теории горения изучены два типа медленных тепловых волн. Первый тип — волны горения [1], волны перехода от метастабильной горючей смеси к равновесному химическому составу продуктов реакции. Такие волны могут распространяться лишь в одном направлении — в сторону свежей смеси; изменение абсолютной величины скорости под влиянием теплопотерь невелико, достаточно большие потери тепла приводят не к уменьшению скорости, а к срыву режима горения [2].

Ко второму типу принадлежат поверхностные волны перехода между диффузионным и кинетическим режимами гетерогенной экзотермической реакции [3]. Так как и начальное, и конечное состояния в этом случае неравновесны, направление распространения волны может меняться, по мере увеличения потерь тепла скорость распространения диффузионного режима проходит через нуль и становится отрицательной.

Оба типа волн горения имеют ряд аналогов в системах с нехимическими источниками тепла, качественное описание которых дано в [4, 5]. К числу таких аналогов принадлежит процесс светового горения, обнаруженный [6] при инициировании облачка поглощающей плазмы в фокусе лазерного луча. Область плазмы распространялась от точки инициирования в обоих направлениях вдоль светового канала. В опытах [7] при высоком давлении волна светового горения распространялась лишь в одном

направлении — навстречу лучу. Целью данной работы является исследование механизма перехода между предельными режимами [6, 7]. Как будет показано, этот переход в определенной степени соответствует трансформации тепловой волны типа 2 в волну типа 1.

Измерение коэффициента поглощения в [6] показало, что лишь малая доля световой энергии поглощалась плазмой. Именно поэтому наблюдалось распространение двух тепловых волн ионизации почти симметрично относительно точки инициирования: после поглощения в плазме интенсивность света еще достаточна для поддержания волны, распространяющейся по направлению луча. Согласно [8], профиль температуры в плазме определяется тем, что при $T \sim 10^4$ К рост коэффициента поглощения (и, соответственно, мощности теплового источника) прекращается. Такая температурная зависимость источника подобна случаю гетерогенной реакции [9]. Баланс выделения и отвода тепла (через боковую поверхность плазменного «цилиндра») показывает, что при данной интенсивности света возможны два стационарных режима, подобные в тепловом отношении диффузионному и кинетическому режимам гетерогенной реакции. Тепловая волна ионизации есть волна перехода между этими режимами, подобная волне, рассмотренной в [3], — волна типа 2.

2. Для описания экспериментов [6, 7] существенна неодномерность, связанная с фокусировкой лазерного луча, тепловым расширением плазмы и другими факторами. Чтобы выделить интересующий нас эффект перестройки тепловой структуры волны светового горения, рассмотрим одномерную задачу. С той же целью максимального упрощения не будем учитывать отражение от плазмы и примем, как и в [8], что коэффициент поглощения $\mu(T) = 0$ при $T < T_*$ (T_* — температура насыщения), а при $T > T_*$ есть постоянная величина μ . При этом, согласно [3, 8], массовая скорость волны

$$U = vc^{-1}(\alpha\lambda/d)^{1/2}, \quad (1)$$

где α — коэффициент теплопередачи через боковую поверхность; λ — теплопроводность; c — теплоемкость; d — диаметр плазменного цилиндра. Безразмерная скорость v удовлетворяет соотношениям

$$2\Theta_* = 1 - v(v^2 + 4)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\Theta_* = \alpha(Qd)^{-1}(T_* - T_0), \quad (3)$$

где Q — плотность тепловой мощности; T_0 — начальная температура. Для волны, распространяющейся навстречу лучу, $Q = Q_1 = \mu I$, так что $U = \text{const}$ при постоянной интенсивности I . Для волны, распространяющейся по лучу, $Q = Q_1 \exp(-\mu l)$, где l — длина плазменного цилиндра, и ее скорость убывает по мере роста плазменной области. Как видно из (2), (3), при

$$\exp(-\mu l) = 2\alpha(\mu Id)^{-1}(T_* - T_0) \quad (4)$$

волна, распространяющаяся по лучу, останавливается, а затем начинает бежать в том же направлении, что и волна, идущая навстречу лучу. Таким образом, плазменная поглощающая область перемещается по газу навстречу световому потоку, причем ее передний фронт представляет собой волну воспламенения, а задний — волну потухания. Стационарному режиму отвечает равенство скоростей обеих волн, в этом режиме l определяется соотношением

$$\exp(\mu l) = \mu Id [\alpha(T_* - T_0)]^{-1}. \quad (5)$$

Отметим, что в [10, 11] изучен другой пример распространения теплового импульса, ограниченного парой волн (воспламенения и потухания). Формирование такого импульса возможно при напорном течении (в условиях фиксации перепада давления) жидкости, вязкость которой растет в некотором интервале температур.

3. При снижении интенсивности скорость и ширина двуволновой структуры уменьшаются. Формально, пороговое значение I_t , отвечающее пределу светового горения, определяется формулой

$$I_t = 2\alpha (T_* - T_0) (\mu d)^{-1}. \quad (6)$$

При этой интенсивности U и l обращаются в нуль. В действительности порог I_t должен быть выше значения (6). Формулы (1)–(5) справедливы лишь до тех пор, пока ширина тепловых волн, образующих торцы плазменного цилиндра, мала по сравнению с l . При малых значениях U , ширина тепловой волны $\sim d$, так что должно быть $l \gg d$. Если это условие не выполняется, нужно рассматривать взаимодействие обеих волн. Уравнение для безразмерной температуры $\Theta = \alpha(\mu Id)^{-1}(T_* - T_0)$ в поглощающей области запишем в виде

$$\Theta_{\xi\xi} - v\Theta_\xi + \exp(-k\xi) - \Theta = 0 \quad (7)$$

с граничными условиями при $\xi = 0$

$$\Theta = \Theta_*, \quad \Theta_\xi = p\Theta_* \quad (8)$$

и при $\xi = r = l(\alpha/\lambda d)^{1/2}$

$$\Theta = \Theta_*, \quad \Theta_\xi = -p^{-1}\Theta_*, \quad (9)$$

где

$$\xi = x(\alpha/\lambda d)^{1/2}, \quad k = \mu(\lambda d/\alpha)^{1/2}, \quad 2p = v + (v^2 + 4)^{1/2}. \quad (10)$$

Согласно (7)–(9) получаем для p и r трансцендентные уравнения

$$\exp(-p^{-1}r) - \exp(-kr) = (k - p^{-1})(p + p^{-1})\Theta_*, \quad (11)$$

$$1 - \exp[-(k + p)r] = (k + p)(p + p^{-1})\Theta_*. \quad (12)$$

При слабом поглощении ($k \ll 1$), когда r велико, имеем

$$\Theta_* \approx (p^2 + 1)^{-1}, \quad \exp(-kr) \approx p^{-2}, \quad (13)$$

что с учетом (10) совпадает с (2), (5). В противоположном предельном случае ($k \gg 1$) с помощью (1), (10), (12) получаем для адиабатической скорости U_0

$$U_0 c (T_* - T_0) = \lambda \mu I (U_0 c + \lambda \mu)^{-1}. \quad (14)$$

Когда I достаточно велико, $U_0 c \gg \lambda \mu$ (широкая зона выделения тепла), $U_0 \sim I^{1/2}$. При меньших интенсивностях $U_0 c \ll \lambda \mu$ (узкая зона), и $U_0 \sim I$.

4. Из (11), (12) следует, что зависимость $v(\Theta_*)$ двузначна подобно результату [2]. Как и в [2], меньшее из двух значений v отвечает неустойчивому стационарному режиму, граница падающей (с ростом теплопотерь) и растущей ветвей определяет предел светового горения. Механизм срыва горения заключается в том, что потери тепла сокращают l (из-за общего понижения профиля температуры), а сокращение l означает уменьшение доли энергии, отбираемой от луча. При $k \gg 1$ на пределе

$$v \approx 0,33, \quad I = I_t \approx 2(\alpha \lambda / d)^{1/2} (T_* - T_0). \quad (15)$$

Как видно из (14), при таком значении I адиабатическая скорость $U_0 \approx I [c(T_* - T_0)]^{-1}$. Сравнивая (1) и (15), находим отношение адиабатической и предельной скоростей $(U_0/U_t) \approx 6$. Как и в [2], оно не зависит от параметров системы.

При $k \ll 1$ значение I_t близко к (6), $(U_0/U_t) \sim k^{-1} \gg 1$. Таким образом, рост μ вызывает переход режима светового горения от волн типа 2 (волны переключения [3]) к волне типа 1 (волны релаксации [1]). Поскольку μ растет с давлением p , пороговая интенсивность $I_t(p)$ согласно (6), (15) сначала падает, а затем выходит на постоянное значение. Такая зависимость качественно согласуется с данными [7]. В [7, 8] насыщение зависимости $I_t(p)$ объясняется лучистыми потерями тепла. При высоких

давлениях газа [7] (а также в конденсированном веществе [12]), когда μ велико, получается волна типа 1.

Для ориентировки приведем некоторые численные оценки. При $\mu = 10^{-2}$ см⁻¹, $\lambda = 10^{-2}$ Вт/(см · К), $d = 0,1$ см, $T_* = 10^4$ К получим $I_t \approx 10^6$ Вт/см². При $I_t = 10^7$ Вт/см² $U_0 \approx 0,3$ г/(см² · с), $l \approx 2$ м. Если $\mu = 10^3$ см⁻¹, то при тех же значениях остальных параметров $I_t = 10^3$ Вт/см², а при $I_t = 10^7$ Вт/см² $U_0 \approx 10^2$ г/(см² · с).

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1939, 9, 1530.
2. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
3. А. Г. Мержанов, В. В. Барелко, И. И. Курочка и др. Докл. АН СССР, 1975, 221, 1114.
4. А. Г. Мержанов, Э. И. Руманов. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
5. А. Г. Мержанов, Э. И. Руманов. Горение без топлива. М.: Знание, 1978.
6. Ф. В. Бункин, В. И. Конов, А. М. Прохоров и др. Письма ЖЭТФ, 1969, 9, 609.
7. Б. Ф. Мульченко, Ю. П. Райзер, В. А. Эштейн. ЖЭТФ, 1970, 59, 1975.
8. Ю. П. Райзер. Лазерная искра. М.: Наука, 1974.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
10. Э. Н. Руманов. ЖЭТФ, 1978, 74, 1423.
11. Э. Н. Руманов. Письма ЖЭТФ, 1982, 35, 286.
12. Е. Л. Ключан, С. П. Попов, Т. М. Федоров. Письма ЖТФ, 1980, 6, 453.

УДК 536.46

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ИНВЕРСНОЙ ВОЛНЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский

(Куйбышев, Черноголовка)

Изучение фазовых переходов в инверсной волне фильтрационного горения, имеющей обращенный температурный профиль [1], представляет интерес как для оптимизации процесса «влажного» внутрипластового горения, так и для выявления общих закономерностей распространения волн реакций в пористых средах. Как будет показано в данной работе фазовые переходы в инверсной волне приводят к появлению ряда новых эффектов, не сводящихся к подробно изученным ранее закономерностям горения в условиях нормальной структуры тепловой волны [1, 2]. Наиболее яркая особенность такого процесса — рост скорости горения при увеличении содержания инертной жидкости в потоке, хотя температура горения и массовый поток окислителя остаются постоянными.

Для анализа горения рассматривается упрощенная модель процесса, схематически представленная на рис. 1 [2]. На границе пористой среды задается массовый расход G_0 смеси, содержащей газообразный окислитель (концентрация a_0), инертный компонент и примесь жидкости (концентрация b_0), претерпевающей фазовый переход при температуре $T_{\text{п}}$. После инициирования реакция окисления, генерирующая тепло Q на единицу массы пористой среды, распространяется по исходному веществу, состоящему из смеси твердого горючего и теплового балласта. За фронтом реакции остаются конденсированные продукты (включая тепловой балласт), газообразные продукты уносятся потоком.

Система уравнений, описывающая такой процесс и граничные условия к ней приведены в [1]. Отметим только, что при записи системы

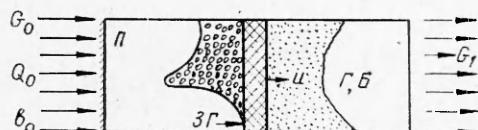


Рис. 1. Модель процесса.
П — продукты; ЗГ — зона горения; Г — горючее; Б — балласт.